

Mestrado Integrado em Engenharia Química

TINTAS TERMOCRÓMICAS

PARA CONFORTO TÉRMICO E DECORAÇÃO

Tese de Mestrado

de

Tiago Filipe de Oliveira Souto

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizada em

CIN - Corporação Industrial do Norte



Orientador na FEUP: Professor Adélio Mendes

Orientador na CIN: Doutora Iracema Belinha



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Fevereiro de 2015

*“Para nós, os grandes Homens não são aqueles que resolveram os problemas,
mas aqueles que os descobriram”
(Albert Schweitzer)*

Agradecimentos

Porque nenhum projeto se desenvolve sozinho, muitas foram as personalidades que contribuíram para o sucesso desta minha dissertação, com empenho, companheirismo e sobretudo profissionalismo.

À Doutora Iracema Belinha, fundamental neste projeto, agradeço-lhe a orientação, a confiança, a simpatia, a compreensão, a atenção e o cuidado que sempre teve durante todo este processo.

Ao Professor Adélio Mendes, também tão importante nesta dissertação, agradeço a simpatia, a orientação, a dedicação, as longas discussões construtivas que tivemos, o incentivo demonstrado pelo projeto e o quanto me ensinou.

À CIN, na pessoa do Engenheiro João Machado, da Dra. Etelvina Veludo, da Engenheira Filomena Braga e da Engenheira Fernanda Oliveira, pelo apoio e dedicação durante toda a execução deste trabalho.

A todos os colaboradores da CIN, dos quais destaco a Cristiana Alves, pelos ensinamentos prestados e por me fazerem sentir em casa.

Ao Engenheiro Vasco Granadeiro pela paciência e simpatia com que sempre me apoiou.

À Mariana Marques, companheira de trabalho, pela forma e pelo tempo que sempre dispôs para me ajudar e por ter sido muitas vezes propulsora de novas ideias.

Aos meus colegas estagiários que me proporcionaram momentos de descontração e, por vezes, acesas discussões de onde se retiravam questionáveis conclusões.

Aos meus pais, aos quais nunca serei capaz de agradecer por tudo o que fizeram por mim. Obrigado por terem tornado possível este momento e pelo apoio que ao longo de toda a minha vida fizeram questão de prestar.

À minha irmã, espetadora atenta nos meus ensaios para as apresentações, por ter sido muito boa ouvinte e por fazer questão de estar sempre presente na minha vida.

E por fim, mas muito importante e especial, à Rosa Catalão, para as quais as palavras não chegam para agradecer. Obrigado pelo amor, dedicação, compreensão e por me fazer sempre querer ser melhor.

A todos, o meu muito obrigado.

Resumo

As tintas termocrómicas são uma inovação no mercado das tintas e vernizes, consistindo numa mistura homogénea de vários componentes, entre os quais o pigmento termocrómico. A palavra «termocrómica» deriva das palavras gregas *thermos*, que significa temperatura, e *chroma* que significa cor, sendo este tipo de substâncias caracterizadas pela sua alteração de cor com a variação da temperatura. Os pigmentos termocrómicos designados por corantes leuco são microencapsulados e constituídos por três componentes essenciais: um formador de cor e um revelador de cor, responsáveis pela formação de complexos que determinam as cores do pigmento, e por um solvente, cujo ponto de fusão é o responsável pela temperatura de mudança da sua cor.

A aplicação destes pigmentos tem vindo a ser estudada ao longo dos anos, não podendo ainda ser incluídos em tintas para exterior porque possuem fraca resistência às radiações ultravioleta e visível (até à radiação azul) e reagem, ainda que lentamente, com o oxigénio do ar. Tendo em conta este enquadramento, esta dissertação incide sobre a formulação e caracterização de uma tinta termocrómica para interior, o estudo da viabilidade da sua aplicação em exterior e a simulação da sua aplicação em fachadas e telhados.

Os pigmentos termocrómicos foram dispersos numa pasta corante e posteriormente incorporados em bases de tinta, com concentrações de TiO_2 pigmentar diferentes. De seguida foram realizados testes de caracterização indicados para tintas de interior. Concluiu-se que na maioria dos ensaios, estes pigmentos tornam as tintas mais sensíveis e além disso não possuem resistência à alcalinidade e à exposição solar, mesmo em interior junto a janelas. A viabilidade da aplicação de tintas termocrómicas em exterior foi também estudada, incorporando absorvedores de radiação ultravioleta, não sendo estes capazes de aumentar a sua resistência.

Paralelamente foi simulado, usando a aplicação informática ESP-r, o comportamento de conforto térmico de uma habitação com uma tinta termocrómica resistente, aplicada nas fachadas e no telhado. Concluiu-se que em todas as cidades estudadas, Porto, Madrid e Abu Dhabi, as poupanças energéticas eram muito significativas, permitindo uma redução até 48 % da energia gasta na climatização, no caso particular da primeira cidade, quando comparada com o uso de uma tinta branca.

O estudo realizado permitiu conhecer as vulnerabilidades das tintas termocrómicas, mas também reconhecer o seu potencial para o conforto térmico dos edifícios, quando eventualmente se tornarem resistentes.

Palavras Chave: Tintas termocrómicas, temperatura, caracterização, simulações de conforto.

Abstract

Thermochromic paints are an innovation in the paint and varnish markets, consisting of a homogeneous mixture of several components, being one of them a thermochromic pigment. The term «thermochromic» derives from the Greek words «*thermos*» that means temperature and «*chroma*» that indicates color, so these thermochromic paints are defined as a substance that changes its color with a variation of temperature. The thermochromic pigments known as leuco dyes are microencapsulated and made of three essential components: a color former and a color developer, which react with each other and give rise to complexes that determine the colors of the substance, and a solvent, whose melting point is the temperature of discoloration of the pigment.

The application of these pigments in paints has been studied over the years, and cannot yet be applied in exterior walls because they have low resistance to ultraviolet and visible radiations and to the oxygen. For these reasons, this project focus on the formulation and characterization of an interior thermochromic paint, the study of the viability of its application in exterior and simulation of its application in facades and roof.

The formulated paint is the result of an incorporation of a dye paste with thermochromic pigment, in two painting bases, with different concentrations of pigmentary TiO_2 . Later, characterization tests indicated for inner paints were carried out. It was concluded that thermochromic pigments make the paints more sensitive to some tests and that these inner paints have low resistance to alkalinity and to sun exposure, even near a window. The viability of implementing these paints in exterior was also studied by incorporating an ultraviolet absorbing, which are not capable of increasing its resistance.

Simultaneously, the use of a resistant thermochromic paint in the roof and in the facades of a model house was simulated in ESP-r. It was concluded that in all the studied cities, Porto, Madrid and Abu Dhabi, the energy savings were very significant, allowing a reduction of 48 % of the energy used in HVAC systems, in the particular case of the first city, when compared with the use of a white paint.

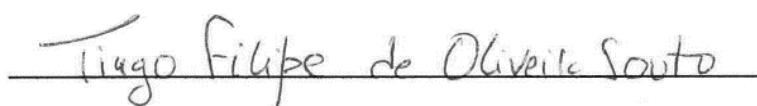
This project allowed to identify the vulnerabilities of thermochromic paints, but also to recognize the potential for thermal comfort, when they become eventually resistant.

Key Words: Thermochromic paints, temperature, characterization, thermic simulations.

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 10 de fevereiro de 2015

A handwritten signature in dark ink, reading "Tiago Filipe de Oliveira Souto", is written over a horizontal line.

(Tiago Filipe de Oliveira Souto)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	5
1.3	Contributos do Trabalho.....	5
1.4	Organização da Tese	5
2	Estado da Arte	7
2.1	Mecanismo das tintas termocrómicas	7
2.2	Tintas para exterior	10
3	Descrição Técnica.....	13
3.1	Formulação da Tinta Termocrómica	13
3.2	Caracterização da Tinta Termocrómica	14
3.2.1	Caracterização base	14
3.2.2	Opacidades seca e húmida	14
3.2.3	Temperatura mínima de formação de película (TMFP).....	14
3.2.4	Tensão de película	15
3.2.5	Aplicação e avaliação de uma tinta quando aplicada a rolo	15
3.2.6	Ensaio de resistência.....	15
3.2.7	Permeabilidade ao vapor de água	17
3.2.8	Exposição em interior	18
3.2.9	Exposição em exterior	18
3.3	Simulações de conforto térmico	18
4	Resultados.....	20
4.1	Resultados da formulação das Tintas Termocrómicas	20
4.2	Resultados da caracterização das tintas termocrómicas	22
4.2.1	Resultados da caracterização básica	22
4.2.2	Resultados das opacidades húmida e seca	23
4.2.3	Resultados dos ensaios de Temperatura Mínima de Formação de Película (TMFP)	23
4.2.4	Resultados dos ensaios de tensão de película	24

4.2.5	Resultados da aplicação e avaliação de uma tinta quando aplicada a rolo	24
4.2.6	Resultados dos ensaios de resistência.....	24
4.2.7	Resultados do ensaio de permeabilidade ao vapor de água	32
4.2.8	Resultados do ensaio de exposição em interior	32
4.2.9	Resultados dos ensaios de exposição em exterior.....	34
4.3	Resultados das simulações de conforto térmico	36
5	Conclusões	40
5.1	Conclusões e Objetivos Realizados	40
5.2	Outros Trabalhos Realizados.....	41
5.2.1	Análise do pigmento termocrómico em SEM	41
5.2.2	Análise do pigmento termocrómico em FT-IR.....	42
5.2.3	Estudo da TSR ótima para aplicação em edifícios de Portugal.....	42
5.2.4	Outros trabalhos.....	43
5.3	Limitações e Trabalho Futuro	43
5.4	Apreciação final	44
6	Referências	45
7	Apêndices	49
7.1	Descrição do modelo de simulação em ESP-r	49
7.2	Tabelas do ensaio de resistência química e manchamento da película de tinta.	50
7.3	Cálculos - Ensaio de permeabilidade ao vapor de água.....	53
7.4	Análise de TSR da tinta termocrómica	54
7.5	Gráficos de temperatura das simulações de conforto térmico.....	55
7.6	Espectro de infravermelho do pigmento.....	61
7.7	Tabelas do estudo da TSR ótima	62
7.8	Outros trabalhos	62

Notação e Glossário

h_c	Coeficiente de transferência de calor por convecção	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
l	Fluxo solar	$\text{W}\cdot\text{m}^2$
T_f	Temperatura da fachada	K
T_a	Temperatura do ar	K
$T_{\text{céu}}$	Temperatura do céu	K

Letras gregas

α	Absorvância solar
σ	Constante de Stefan Boltzman
ε	Emissividade térmica
ρ	Refletância solar
τ	Transmitância solar
ΔE	Variação de cor

Índices

i	Índice ou contador
-----	--------------------

Lista de Siglas

AVAC	Aquecimento, Ventilação e Ar Condicionado
CIN	Corporação Industrial do Norte
EN	European Norm
ISO	International organization for standardization
IV	Infravermelho
NCIN	Norma CIN
NP	Norma Portuguesa
PVC	Concentração de pigmentos em volume
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
TSR	Refletância Solar Total
UV	Ultravioleta

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O mercado das tintas é atualmente um meio muito competitivo, onde a inovação em novos produtos se reveste de uma importância vital. O grupo CIN, líder ibérico da indústria das tintas e vernizes, está atento e pronto a investir em produtos inovadores, que potencialmente serão um sucesso de mercado. As tintas são consideradas elementos decorativos e de proteção, responsáveis pelo embelezamento e pela longevidade das superfícies onde são aplicadas. No entanto, para que possam ter características que confirmem este tipo de propriedades é necessário estudar os seus componentes e de que forma as variáveis associadas a estes interferem no produto final.

As tintas são classificadas segundo a norma portuguesa NP 41 de 1982, como sendo um produto de pintura pigmentado, homogéneo, líquido, em pasta ou em pó, que quando aplicado num substrato forma uma película opaca dotada de propriedades protetoras, decorativas ou propriedades específicas [1]. No estado líquido, é possível dividir os seus componentes em dois grupos, o veículo volátil e o extrato seco. Do extrato seco fazem parte as cargas, o veículo fixo, alguns aditivos e os pigmentos, que após a secagem formam a película sólida de tinta. Do veículo volátil fazem parte os solventes e alguns aditivos que, por evaporação durante o processo de secagem da película, são removidos (Figura 1) [2].

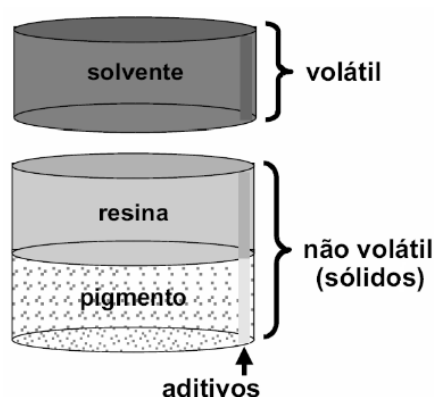


Figura 1 - Composição esquemática de uma tinta (adaptado de [3]).

Por ser um produto inovador, o desenvolvimento de uma tinta termocrómica para interior é um dos objetivos desta dissertação. A palavra «termocrómica» deriva das palavras gregas *thermos*, que significa temperatura, e *chroma* que significa cor [4]. Estas tintas são

caracterizadas pela mudança de cor dos seus pigmentos, um dos seus componentes, de um estado colorido para um estado incolor, quando ocorre um aumento de temperatura [5].

Os pigmentos são definidos, segundo a norma NP 41:1982, como uma substância na forma de partículas finas, praticamente insolúvel no veículo volátil e utilizados devido às suas propriedades óticas, decorativas ou protetoras [1]. Além de conferirem cor e contribuírem para o aumento da opacidade, no presente estudo, conferem ainda o efeito termocrômico à tinta. Uma das preocupações nesta indústria é a formulação de produtos com uma grande diversidade de cores, sendo por isso os pigmentos um dos componentes mais importantes. No capítulo 2 será dado um maior destaque a aspetos fundamentais dos pigmentos termocrômicos.

As tintas termocrômicas formuladas são de base aquosa, sendo a água o solvente utilizado para dispersar o veículo fixo. Este último, por vezes denominado como ligante ou resina, é aquele que após secagem forma a base da película de sólidos, além de ser o responsável pela aderência da tinta ao substrato e pelas resistências química e mecânica. Relativamente às cargas, a sua função principal é o aumento do teor de sólidos de uma forma económica. Contribuem ainda para o ajuste do brilho, opacidade, isolamento acústico, entre outras propriedades das tintas [6]. Finalmente, os aditivos são componentes com a capacidade de conferir propriedades especiais à mistura, sendo geralmente adicionados até a um limite de 5 % em massa. Na Tabela 1 encontram-se alguns exemplos de aditivos utilizados e a sua função.

Tabela 1 - Principais aditivos de uma tinta e sua função [2] [7].

Aditivo	Função
Anti-espuma	Diminuir a formação de espuma durante o processo de fabricação e aplicação.
Bactericida	Evitar a degradação da tinta devido à ação de bactérias.
Coalescente	Facilitar a formação da película, diminuindo a temperatura mínima de formação da mesma.
Dispersante	Facilitar a dispersão de pigmentos e cargas, impedindo a sua aglomeração.
Espessante	Aumentar a viscosidade da tinta.
Fungicida e Algicida	Prevenir a degradação da película de tinta por ação de fungos e algas.

Prevê-se que a aplicação de tintas termocrômicas em fachadas possa trazer benefícios ao nível do conforto térmico para os habitantes dos edifícios onde sejam utilizadas. Esta premissa é apoiada pelo facto de na época de calor, a temperatura ambiente ser mais elevada, levando a uma descoloração da tinta, enquanto que na época fria ocorre o efeito contrário.

Define-se conforto térmico como a necessidade de se estabelecer um intervalo de temperatura, no qual o ser humano se encontra confortável. Segundo a legislação portuguesa, no interior de uma habitação esse intervalo de conforto situa-se entre a temperatura mínima de 20 °C e a temperatura máxima de 25 °C [8]. Este intervalo de temperaturas apenas se obtém, durante todo o ano, se a habitação dispuser de equipamentos de climatização. Na cidade do Porto, no ano de 2013, 51 % de toda a eletricidade utilizada é direcionada para os edifícios públicos e privados. Desta, 16 % é utilizada para aquecimento, enquanto 7 % é utilizada para arrefecimento [9]. Estes valores refletem-se num elevado custo de energia, custo este que poderia ser reduzido, caso se recorresse à aplicação de tintas termocrômicas.

Uma vez que a radiação proveniente do sol é a principal responsável pela temperatura ambiente, torna-se necessário estudá-la um pouco melhor. A radiação UV (ultravioleta), IV (infravermelha) e visível atravessa a atmosfera terrestre e chega até ao solo. Ao encontrar uma superfície, três fenómenos podem ocorrer: pode ser refletida, transmitida ou absorvida (sendo posteriormente emitida), como verificado na Figura 2.

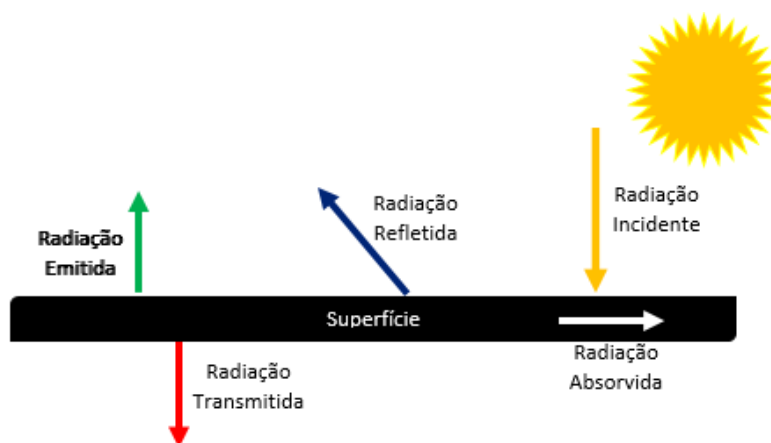


Figura 2 - Divisão da radiação solar ao encontrar uma superfície.

Desta forma, é possível definir três propriedades da superfície à radiação: a refletância (ρ), fração de radiação que é refletida; a transmitância (τ), fração de radiação transmitida; e a absorvância (α), fração de radiação absorvida [10]. Estas três propriedades relacionam-se segundo a equação 1.

$$\rho + \tau + \alpha = 1 \quad (1)$$

Segundo a lei de Kirchhoff a energia absorvida por uma superfície opaca, no equilíbrio e a uma determinada temperatura, é igual à energia emitida pela mesma [11]. Por sua vez, o quociente entre a potência emitida por um corpo e a potência emitida por um corpo negro, a uma mesma temperatura, designa-se por emissividade térmica (ϵ).

Como se pode verificar na Equação 2 (equação de Stefan-Boltzman alterada), e tendo em conta os conceitos anteriores, pode constatar-se que no estado estacion a energia absorvida e a emissividade térmica da superfície têm uma grande contribuição para a variação da temperatura da fachada - T_f [12]. Nesta equação, l refere-se ao fluxo solar, σ à constante de Stefan-Boltzman, $T_{céu}$ à temperatura do céu, h_c ao coeficiente de transferência de calor por convecção e T_{ar} à temperatura do ar ambiente.

$$l \cdot \alpha = \varepsilon \cdot \sigma (T_f^4 - T_{céu}^4) + h_c (T_f - T_{ar}) \quad (2)$$

As superfícies que têm baixa refletância vão absorver a maior parte da radiação solar que as atinge. Uma parte da energia absorvida perde-se por radiação e convecção para o ar circundante, levando a um aumento da temperatura e consequentemente, assumindo que a superfície é a parede de uma habitação, um aumento da temperatura no interior do edifício [13]. Todas as superfícies têm uma determinada Refletância Solar Total (TSR), que se traduz na quantidade total de radiação solar que é refletida pela superfície e que varia de acordo com fatores tais como opacidade, rugosidade e cor do material. Tipicamente, as tintas brancas têm uma TSR de pelo menos 75 %, enquanto que as tintas pretas têm uma TSR de 5 % ou inferior [14]. Numa situação ideal, em que uma tinta termocrômica passaria de preta a branca, com o aumento da temperatura, a radiação refletida pela superfície seria superior quando a tinta atingisse a temperatura de descoloração do pigmento. É então provável que a aplicação de tintas termocrômicas em fachadas possa trazer vantagens a nível do conforto térmico das habitações. Por este motivo, outro dos objetivos desta dissertação é avaliar a possibilidade de aplicar tintas termocrômicas em exterior, utilizando uma aplicação informática de simulação térmica, o ESP-r [15]. Este simulador, criado em 1974 na Universidade de Strathclyde (Escócia), avalia a performance térmica de um edifício, tendo em conta as variáveis às quais está sujeito, por exemplo o clima, o tipo de tinta aplicada na fachada, entre outras.

É possível dividir este projeto em dois âmbitos distintos: o âmbito das tintas para interior e o âmbito das tintas para exterior. Relativamente ao primeiro, as tintas termocrômicas serão formuladas para serem aplicadas em paredes interiores, com o objetivo de protegerem e decorarem o substrato. A sua principal função será o efeito lúdico, provocado pela interatividade que lhes é característica. No que diz respeito à aplicação desta tecnologia em exterior, terá de ser avaliada a sua viabilidade a nível de custo, resistência e durabilidade e ainda o seu interesse energético através das simulações com o ESP-r.

1.2 Apresentação da Empresa

A empresa escolhida para a realização da dissertação é a empresa líder de mercado no ramo das tintas: *CIN, SA* (designada por CIN) com sede na Maia, distrito do Porto.

A CIN, fundada em 1917, divide-se em três grandes áreas de desenvolvimento [16]:

- ✓ Indústria - gama de produtos próprios que oferecem resposta às necessidades de clientes das indústrias do metal, madeira, plástico e vidro;
- ✓ Decorativos - abrange uma gama de tintas e vernizes de base aquosa e solvente, destinadas ao uso profissional ou do *Do It Yourself*;
- ✓ Proteção anticorrosiva - aplicações de tinta destinadas à proteção anticorrosiva de estruturas e equipamentos de aço e betão.

Neste momento, a CIN encontra-se certificada pelas normas ISO 9001, ISO 14001 e OSHAS 18001, tem sete fábricas (situadas na Europa e em África), quatro centros de I&D, e mais de 1000 colaboradores [17].

1.3 Contributos do Trabalho

A elaboração deste projeto de investigação permitiu à empresa desenvolver e caracterizar uma tinta termocrómica para aplicação em interior. Contribuiu igualmente para a CIN adquirir conhecimento das vantagens potenciais de conforto energético, que podem advir da aplicação de tintas termocrómicas nas fachadas das habitações, apesar de todas as limitações que os pigmentos termocrómicos ainda apresentam.

1.4 Organização da Tese

Esta tese divide-se em 7 capítulos, tendo cada um deles várias subdivisões.

No primeiro capítulo (Introdução) é feita a apresentação e o enquadramento do trabalho, bem como a definição dos objetivos e dos principais conceitos relacionados com este projeto.

No capítulo 2 (Estado da Arte) é realizado um levantamento a toda a informação existente sobre os pigmentos termocrómicos e restante estado atual do tema.

No terceiro capítulo (Descrição Técnica) são descritos os materiais e os métodos utilizados em cada uma das etapas do trabalho.

No quarto capítulo (Discussão de Resultados) são apresentados os principais resultados e feita a sua discussão.

Finalmente, no capítulo 5 (Conclusões) resumem-se as principais conclusões retiradas da discussão de resultados, bem como ideias para trabalhos futuros, objetivos realizados e trabalhos realizados em paralelo.

Os capítulos 6 e 7 dizem respeito às referências e aos apêndices desta dissertação.

2 Estado da Arte

O Estado da Arte resume todas as informações que foram recolhidas sobre o tema desta dissertação: o mecanismo de funcionamento dos pigmentos termocrómicos e informação de ensaios realizados com a finalidade de avaliar a sua estabilidade em exterior.

2.1 Mecanismo das tintas termocrómicas

Adaptar tintas termocrómicas para aplicar em paredes é inovador e até à data não foi apresentado por nenhuma empresa do sector das tintas e vernizes. Por esse motivo, não existe um estado da arte sobre a sua aplicação em interior, incidindo a primeira parte deste capítulo no mecanismo químico responsável pelo fenómeno de termocromismo.

As tintas em estudo são caracterizadas por mudarem de cor quando ocorre um aumento de temperatura, por exemplo o calor corporal sobre uma superfície. O componente que confere esta propriedade à tinta é o pigmento termocrómico, que apresenta características únicas que o distingue de outros pigmentos convencionais.

Segundo Chowdhury *et al.* [18] existem vários tipos de mecanismos e de pigmentos termocrómicos, que podem ter origem em substâncias inorgânicas ou orgânicas. Algumas substâncias inorgânicas, como compostos de iodo, cobre, cobalto ou estanho, apresentam efeito termocrómico, provocado por mecanismos de transição de fase, alterações de geometria molecular, entre outros. Apesar da sua estabilidade em exterior ser superior relativamente às substâncias termocrómicas orgânicas, a gama de temperaturas de quebra (temperatura de alteração de cor) é demasiado elevada para sua aplicação em paredes e fachadas. Segundo Cui [19] a temperatura mais baixa a que os pigmentos termocrómicos inorgânicos alteram a sua cor, até ao momento, são os 50 °C.

Os pigmentos termocrómicos atualmente utilizados em sistemas de indicação de temperatura e aplicações de *merchandising* são do tipo cristais líquidos e corantes orgânicos leuco.

Cristais Líquidos

Os cristais *cholesteri*, por ação da temperatura, passam do seu estado sólido cristalino a um estado líquido isotrópico, formando fases intermédias. As suas moléculas adjacentes, durante estas fases, dispõem-se sob a forma helicoidal, de acordo com a Figura 3. Este fenómeno e o próprio índice de refração do cristal influenciam o comprimento de onda da luz

refletida pelo mesmo, que varia entre os 390 nm e os 770 nm (radiação visível). Esta variação causa uma modificação da cor, que é observada pelo olho humano, provocando o efeito termocrômico [18] [20].

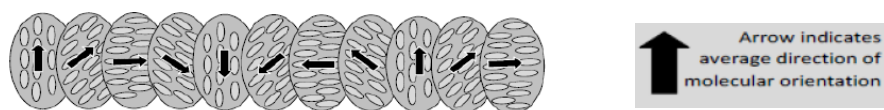


Figura 3 - Moléculas em forma de hélice nos cristais cholesteri (extraído de [18]).

Corantes Leuco

Os corantes leuco são os agentes termocrômicos mais utilizados na grande parte dos produtos com este efeito (materiais de cerâmica, têxteis, entre outros), sendo também o tipo de pigmento utilizado neste projeto. Segundo vários autores, entre os quais Burkinshaw *et al.* [21], os corantes leuco são constituídos por três componentes: um formador de cor, cujo termo em inglês é *color former*, um desenvolvedor de cor, em inglês *color developer* e por um solvente. Na Figura 4 encontra-se o esquema de um pigmento termocrômico na forma colorida (1) e na forma incolor (2).

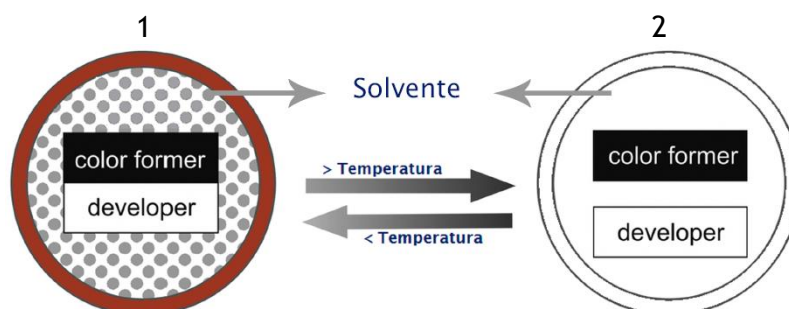


Figura 4 - Esquema de um pigmento termocrômico do tipo corante leuco na fase colorida (1) e na fase incolor (2) (adaptado de [22]).

De acordo com Ecker e Pretsch [22] o formador de cor é um componente orgânico cromogénico, dador de eletrões e responsável pela cor do pigmento na fase colorida, normalmente um éster cíclico [23] e o revelador de cor é um componente recetor de eletrões, na forma de um ácido fraco [22]. A reação entre estes dois componentes origina o efeito termocrômico. Faz também parte deste sistema um solvente polar, não volátil e hidrofóbico [24] que pode ser uma cetona, um éter, um éster ou um álcool, sendo os últimos dois os mais comuns [25].

Apesar da palavra «termocrômico» corresponder à alteração da cor por ação da temperatura, o que leva à descoloração reversível deste tipo de pigmentos é uma reação em cadeia com a influência, em primeiro lugar, da temperatura e posteriormente da reação dos componentes dos pigmentos. Inicialmente, a uma temperatura inferior à temperatura de quebra do pigmento, o solvente encontra-se na fase sólida, havendo fortes interações entre o formador e o revelador. Estas interações dão origem a complexos coloridos que são os responsáveis pela cor da substância. Quando a temperatura de fusão do solvente é ultrapassada, os complexos são destruídos e as interações dominantes passam a ser entre o revelador e o solvente, levando à descoloração do pigmento [25].

Segundo Ma *et al.* [26] a altas temperaturas, a molécula do formador de cor apresenta um anel fechado, designado por anel lactona, Figura 5. Nesta fase, as interações entre o formador e o revelador de cor são nulas e por isso a molécula do primeiro encontra-se estável. Quando se baixa a temperatura, solidificando o solvente, a ligação C-O do formador quebra-se reversivelmente. Para estabilizar a molécula, o carbono forma uma dupla ligação, ficando o oxigénio 1, ao qual estava ligado, carregado negativamente. Uma vez que as moléculas procuram sempre o equilíbrio, a dupla ligação do oxigénio 2 é quebrada e a carga negativa distribuída uniformemente pela ligação O-C-O [27]. No entanto, como a molécula continua com uma carga negativa, tem tendência a reagir com o revelador de cor, como explicado anteriormente.

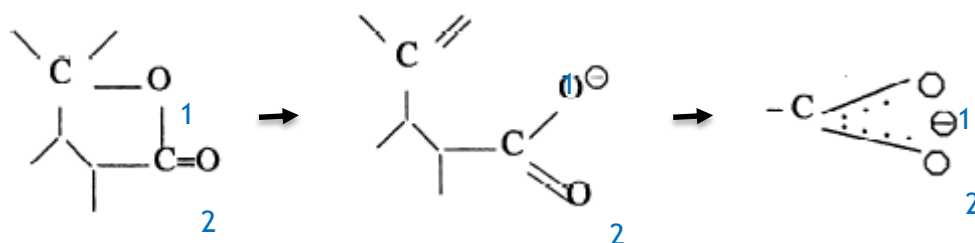


Figura 5 - Alterações moleculares do formador de cor quando ocorre a alteração de cor do pigmento (adaptado de [26])

Todo o sistema termocrômico encontra-se microencapsulado numa matriz polimérica de resina de melamina-formaldeído [22]. Conforme referido por Arshady e Reza [28], as microcápsulas têm uma forma irregular, muito próxima de uma esfera e com uma distribuição de tamanho muito variável entre 1 nm e 2000 nm.

Os corantes leuco são microencapsulados uma vez que têm pouca afinidade com o substrato [18]; além disso as microcápsulas funcionam como barreira entre os constituintes destes pigmentos termocrômicos e todo o ambiente que os rodeia: meio no qual são

incorporados, reações de oxidação, condições atmosféricas, mistura com outros pigmentos, entre outras [29], mantendo os seus componentes retidos no seu interior [23].

2.2 Tintas para exterior

A vantagem das tintas termocrômicas está na sua aplicação em fachadas. Segundo Karlessi *et al.* [29], estas tintas funcionam como sistemas de poupança de energia uma vez que, durante a época quente, têm a vantagem de refletir a energia solar e reduzir a temperatura da superfície da fachada, verificando-se o efeito inverso na época fria. Quando aplicadas em edifícios, prevê-se que tenham potencial para diminuir a utilização de energia elétrica que se destina à climatização, bem como diminuir o efeito **ilha de calor** nas grandes cidades. Este efeito é caracterizado pela diferença de temperaturas que se faz sentir em zonas rurais e zonas urbanas que se situam próximas. Nestes casos, a temperatura ambiente pode chegar a ser 2,5 °C superior nas zonas citadinas, devido ao efeito da radiação solar nos materiais utilizados na construção dos edifícios [30]. Estudos revelam que, em comparação com tintas com pigmentos convencionais e tintas com *cool pigments*, as tintas termocrômicas são as mais vantajosas na contribuição para a eficiência energética dos imóveis. *Cool pigments* são pigmentos que, quando incorporados numa tinta, permitem um aumento da refletividade da superfície na região IV do espectro da radiação solar [31].

Karlessi *et al.* [29] também estudaram a temperatura máxima que uma superfície, com estes três tipos de tinta aplicada, atinge em exposição solar durante os meses de maior calor. Verificaram que com tintas termocrômicas atingiram temperaturas inferiores às restantes, cerca de menos 18 a 20 °C para as tintas convencionais e menos 10 a 15 °C para as tintas com *cool pigments*, como se pode verificar no exemplo da Figura 6.

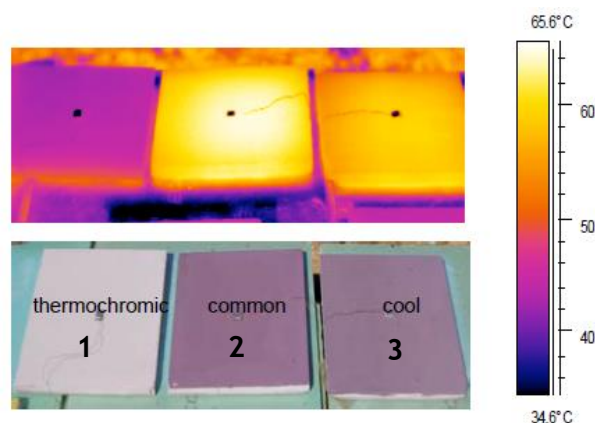


Figura 6 - Estudo comparativo da temperatura da superfície entre uma tinta castanha termocrômica (1), convencional (2) e com cool pigments (3), (adaptado de [29]).

Os mesmos autores procederam também ao estudo e comparação da TSR de algumas cores, com os três tipos de pigmentos referidos. Concluíram que as tintas termocrômicas apresentam

um valor de TSR mais elevado do que as correspondentes tintas comuns e com *cool pigments*, após a sua temperatura de quebra. Apesar destes resultados positivos é necessário ter em conta que esta comparação é iníqua, uma vez que os valores de TSR das tintas termocrómicas correspondem à sua fase incolor e não à fase colorida. No entanto, esta é a característica que lhes permite apresentar vantagens face às restantes.

Apesar dos grandes desenvolvimentos na investigação de elementos que permitam uma melhoria do conforto térmico, as tintas termocrómicas ainda não são uma realidade comercial. Este facto deve-se a uma limitação apresentada pelos pigmentos termocrómicos, a sua degradação pela radiação solar [24]. Quando um substrato no qual foi aplicada uma tinta termocrómica é colocado em exposição a este tipo de radiação, dois tipos de fotodegradação podem ocorrer: alterações de cor ou brilho do formador de cor e/ou degradação química do polímero da microcápsula, segundo Moura *et al.* [32].

Com o objetivo de perceber o efeito da radiação UV no pigmento, Lopes *et al.* [24] realizaram um conjunto de testes aos pigmentos termocrómicos. Em primeiro lugar adicionaram a uma formulação de tinta um aditivo absorvedor de UVs. Da análise a ensaios de envelhecimento natural, concluíram que a radiação entre os 15 e os 400 nm não é a única responsável pela sua degradação. Foi também colocada a hipótese da perda de cor do pigmento ocorrer devido à degradação da membrana da microcápsula. Esta possibilidade foi excluída recorrendo à técnica de *Scanning Electron Microscopy* (SEM) para visualizar a sua estrutura após exposição à radiação solar, onde se concluiu que não ocorre rompimento da mesma. Os autores também testaram a eventualidade da degradação do pigmento ser causada pela sua reação com o oxigénio atmosférico. Para combater este efeito, sugeriram a adição de um antioxidante à formulação, o que provocou um ligeiro adiamento da descoloração do pigmento. Destes ensaios, Lopes *et al.* concluíram que os pigmentos termocrómicos apresentam várias vulnerabilidades, como a reação com o oxigénio do ar e a sua fotodegradação.

Segundo Karlessi e Santamouris [33], a fotodegradação dos pigmentos não é apenas causada pela radiação UV proveniente do sol. Em 2013 sugeriram ensaios de envelhecimento acelerado a um pigmento termocrómico, incorporado numa tinta, com a colocação de filtros físicos que apenas permitiam a transmissão de algumas radiações visíveis, com comprimentos de onda específicos: azul (450 a 495 nm), verde (495 a 570 nm), amarelo (570 a 590 nm) e vermelho (620 a 750 nm). No gráfico da Figura 7 encontram-se os valores de transmitância de cada um dos filtros, de acordo com o comprimento de onda. Este estudo permitiu perceber quais os tipos de radiação que podiam influenciar a perda de cor do pigmento, uma vez que apenas a incorporação de um absorvedor de UVs não permitiu a proteção necessária desta tinta.

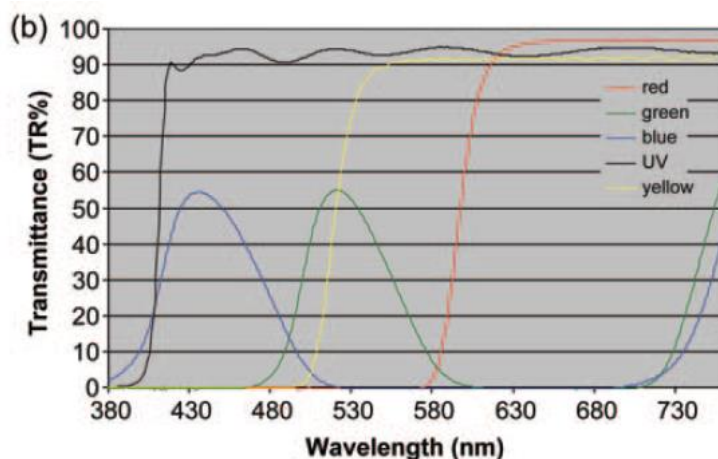


Figura 7 - Valores de transmitância dos filtros na zona do visível (extraído de [33])

No final de 30 dias de envelhecimento acelerado, com incidência permanente de radiação de arco de xénon, os autores obtiveram uma menor diferença de cor, relativamente à referência, na amostra com o filtro vermelho. As maiores diferenças corresponderam às amostras com o absorvedor de UV e com o filtro azul. Concluíram que são os UV e a radiação visível mais próxima desta, nomeadamente a radiação azul, os principais responsáveis pela perda de cor do pigmento termocrômico.

A grande parte dos estudos nestes pigmentos tem consistido na sua proteção, para posterior adaptação a exterior. Em 2005, Oda [34] estudou a foto-estabilização de corantes leuco, adicionando absorvedores de UV contendo contra-íões anfotéricos. Os resultados demonstraram que a descoloração do pigmento é ligeiramente retardada quando são adicionados compostos que contenham zinco ou níquel. Em 2008, Oda [35] [36] publicou dois estudos onde testou o efeito da incorporação de moléculas de benzotriazole e hidroxiarilbenzotriazole nos pigmentos, obtendo resultados de degradação de cor muito inferiores, quando comparados com pigmentos não protegidos.

Em publicações mais recentes, Lopes *et al.* [24] sugeriram a incorporação de absorvedores de UV no interior das microcápsulas dos pigmentos termocrômicos, enquanto que, em 2013 Karlessi e Santamouris [33] apontaram como possível resolução deste problema a incorporação de nanopartículas nas tintas e a utilização de técnicas de filme-fino, aplicadas nas superfícies, poderem desviar a radiação incidente;

Becker *et al.* [37] sugeriram uma alternativa para a aumentar a longevidade dos pigmentos. Em 2010, publicaram uma patente onde descrevem um método de aplicação de tintas termocrômicas por camadas. Este consiste na aplicação de uma base refletora no substrato, seguindo-se a tinta e por fim uma camada protetora de UVs.

3 Descrição Técnica

Este projeto é constituído por três fases distintas: formulação e caracterização de uma tinta termocrómica e a avaliação do seu contributo para o conforto térmico em edifícios.

3.1 Formulação da Tinta Termocrómica

Para otimizar o método de formulação das tintas termocrómicas, estudaram-se dois tipos de fabrico: dispersão do pigmento durante o processo de fabrico da tinta e incorporação de uma pasta de pigmento numa base.

Numa primeira fase testou-se a dispersão de um pigmento termocrómico amarelo com temperatura de quebra aos 22 °C (TA22). Nessa formulação, em base aquosa, utilizou-se 4 % de pigmento termocrómico e 4 % de dióxido de titânio, ambas as percentagens em massa.

Numa segunda fase, o processo de fabrico passou pela formulação de bases de tinta e pela formulação de pastas com pigmentos termocrómicos, que posteriormente foram incorporadas nas primeiras.

As pastas de pigmento termocrómico foram formuladas em base aquosa, utilizando 38 %, em massa, de pigmento TA31, TAE31 e TAC22 - ver Tabela 2. As duas últimas pastas (STB31 e STV31) foram adquiridas já sob a forma de *slurry*.

Tabela 2 - Pigmentos termocrómicos utilizados

Designação	TA31	TAE31	TAC22	STB31	STV31
Código	1	2	3	4	5
Cor	Amarelo	Azul Escuro	Azul Claro	Azul	Vermelho
Temperatura de quebra (°C)	31	31	22	31	31
Estado Físico	Sólido	Sólido	Sólido	Slurry	Slurry

Para aplicação em interior, formularam-se duas bases do mesmo produto com diferentes percentagens de titânio. Uma base A constituída por 21,3 % de dióxido de titânio e uma base B por apenas 4,7 %. Foram de seguida incorporadas em cada uma das bases, as pastas termocrómicas, 5 % na base A e 10 % na base B (ambas as percentagens em massa).

Fabricou-se ainda, utilizando o método anterior, duas versões de uma base de tinta para aplicação em fachadas: uma com 3,5 % (em massa) de um absorvedor de UVs (base C) e outra

sem o absorvedor (base D). Todos os ensaios de resistência à radiação em exterior foram realizados incorporando nestas bases 5 %, em massa, de uma pasta com o pigmento TM31 (código 6), um pigmento magenta com temperatura de quebra aos 31 °C.

3.2 Caracterização da Tinta Termocrômica

Para o estudo da tinta termocrômica foi realizada uma análise exaustiva e específica para a sua aplicação em interior, tendo também sido realizados ensaios de exposição em exterior. Os ensaios de caracterização são realizados tanto à tinta em estado líquido, como depois de aplicada no substrato. Seguidamente descrevem-se brevemente os métodos usados para caracterizar as tintas termocrômicas.

3.2.1 Caracterização base

Fazem parte dos ensaios de caracterização base de uma tinta a medição do pH, segundo a norma NCIN 006, a determinação da sua massa volúmica, segundo a norma NCIN 023, a determinação das viscosidades de Stormer, expressa em unidades Krebs, e de Cone e Prato (ICI), expressa em Poise, segundo as normas NP 234 de 1995 e NCIN 028, respetivamente. A medição do brilho, segundo a norma NP EN ISO 2813 de 2001 também faz parte dos ensaios de caracterização base de uma tinta. Os resultados são expressos em Unidades de Brilho (ub).

3.2.2 Opacidades seca e húmida

Inicialmente a tinta é aplicada numa carta de razão de contraste com uma espessura de 100 µm húmidos. A determinação da opacidade húmida (NCIN 169) é feita por espectrofotometria imediatamente após aplicação, enquanto que a opacidade seca (NCIN 103) é também determinada por espectrofotometria, mas após a secagem completa da película de tinta. As opacidades são expressas em percentagem.

3.2.3 Temperatura mínima de formação de película (TMFP)

Este método tem o objetivo de identificar a temperatura mínima à qual ocorre coalescência da película. A tinta em estudo é aplicada com uma espessura de 75 µm húmidos sobre um suporte onde é sujeita a um gradiente linear de temperatura, segundo a norma ISO 2115 de 1996.

3.2.4 Tensão de película

O ensaio de tensão de película segue a norma interna NCIN 165 e tem como objetivo a avaliação da tensão tangencial exercida pela película de tinta num substrato. Os provetes são classificados segundo uma escala em que 0 corresponde à inexistência de tensão e 5 ao máximo de tensão exercida.

3.2.5 Aplicação e avaliação de uma tinta quando aplicada a rolo

Este ensaio é descrito na norma NCIN 078 e tem como objetivo a avaliação da aplicabilidade da tinta a rolo, das opacidades, emendas, retoques, entre outras características das tintas. O ensaio realizado resulta numa adaptação desta norma, onde se avalia apenas a facilidade de aplicação.

3.2.6 Ensaio de resistência

Fissuração Mudcraking

O ensaio de fissuração Mudcraking é utilizado para verificar a existência de fissuração numa película de tinta, quando aplicada com espessuras elevadas e sujeita a secagem a baixas temperaturas. Segundo a norma NCIN 008, avalia-se a película numa escala de 1 a 5, em que 1 corresponde à existência de fissuração a olho nu e 5 à inexistência de fissuração.

Resistência à fissuração de uma tinta para espessuras elevadas

Este método tem como objetivo avaliar a possível fissuração da película de tinta, quando aplicada com espessuras elevadas. Pela norma interna NCIN 110 é avaliado o aparecimento de fissuração num máximo de 2000 µm de espessura.

Resistência à pegajosidade de uma película de tinta (blocking)

Segundo a norma NCIN 064, este teste permite avaliar a tendência de uma superfície pintada apresentar pegajosidade, quando se promove o contacto continuado com uma outra superfície. A avaliação é feita numa escala de 1 a 5, em que 1 corresponde à facilidade de separação das duas superfícies e por isso baixa pegajosidade, enquanto que a classificação 5 corresponde ao destacamento da película de tinta da carta onde estava aplicada e por isso elevada pegajosidade.

Resistência à amônia e à água líquida

O ensaio referido é realizado com o objetivo de verificar o grau de degradação de uma película de tinta, quando entra em contacto com uma solução aquosa de amônia ou água líquida, de acordo com as normas NCIN 065 e NCIN 067. O ensaio consiste na colocação de uma certa quantidade de solução em contacto com a película, durante um período de tempo, após o qual é avaliada. A cada ensaio é atribuído um número entre 1 e 10, de acordo com o tempo de resistência da tinta e ainda uma letra se houver recuperação da película após secagem (R) ou amolecimento (S).

Resistência aos álcalis dos ligantes hidráulicos

Pela norma NCIN 066, este ensaio consiste na avaliação da resistência de uma película de tinta à ação dos álcalis de ligantes hidráulicos, componentes das argamassas. A avaliação é feita tendo em conta qualquer alteração ocorrida na película de tinta após ensaio (exemplo: empolamento, amarelecimento, descoloração, ...)

Resistência aos polimentos em seco e em húmido da película de tinta

O objetivo deste método é avaliar o efeito que o polimento, em seco ou em húmido, causa na variação do brilho de uma película de tinta. O polimento em seco (NCIN 112) é realizado sem a adição de nenhuma solução, enquanto que no polimento em húmido (NCIN 111) é adicionado sobre a película uma solução de detergente.

Segundo a norma NCIN 163 é também possível realizar um ensaio de resistência ao polimento da película, quando aplicada a rolo sobre uma placa de pladur, seguindo os mesmos princípios dos métodos anteriores.

Resistência química e manchamento da película de tinta

O objetivo deste ensaio é a determinação da resistência da película de tinta a soluções com pH variável e ao manchamento com vários produtos de uso diário. Os resultados são classificados numa escala de 0 a 2, sendo que 0 corresponde à película sem alteração e 2 à sua alteração profunda. O resultado apresentado é a média dos resultados dos diferentes produtos testados. O ensaio de manchamento também pode ser feito após aplicação da tinta a rolo sobre gesso cartonado, segundo a norma NCIN 189.

Resistência de uma película de tinta às cinzas

Este ensaio segue a norma interna NCIN 068 e tem como objetivo a determinação do grau de sujidade captado pela película de tinta. A avaliação é feita, em primeiro lugar, medindo a diferença de cor entre película de tinta inicial e a mesma após limpeza a seco da sujidade aplicada, e em segundo lugar entre a película de tinta inicial e após limpeza húmida.

Resistência à esfrega húmida

Este ensaio obedece à norma Portuguesa NP 4378 de 1999 e consiste na avaliação da resistência da película de tinta à lavagem e à esfrega húmida. A tinta é aplicada numa carta leneta preta, com uma espessura de 100 μm secos e colocada num aparelho de abrasão com sistema de gotejamento constante. Se a película resistir a 1000 ciclos considera-se resistente à lavagem e se resistir a 5000 ciclos considera-se resistente à esfrega húmida.

Resistência à variação térmica

O ensaio de resistência à variação térmica foi proposto para avaliar o comportamento da tinta, tanto líquida como em película seca, a variações bruscas de temperatura. O ensaio é realizado de duas formas, aplicando 200 μm húmidos numa carta de razão de contraste e armazenando uma parte num frasco de vidro. Seguidamente colocam-se a 50 °C durante 8 h diárias e a 4 °C durante as restantes 16 h, por um período de um mês. Após esse tempo é avaliado o seu ΔE por comparação a uma carta e tinta líquida padrão, não sujeitas a ensaio e armazenadas à temperatura ambiente.

3.2.7 Permeabilidade ao vapor de água

Segundo a norma NP EN ISO 7783 de 2001, o teste de permeabilidade ao vapor de água tem o objetivo de determinar o fluxo de permeação de vapor de água através de uma película de tinta. A aplicação do produto deve ser feita com uma espessura de 80 μm secos, num substrato poroso. O ensaio consiste na cobertura, com a película do produto a ensaiar, de um recipiente contendo uma solução saturada de fosfato de amónio di-hidrogenado e posterior análise, por pesagem, do seu conteúdo ao longo do tempo de ensaio. O fluxo é calculado pela história de massa na célula de difusão.

3.2.8 Exposição em interior

Este ensaio tem o objetivo de determinar o comportamento das tintas com pigmentos termocrómicos quando colocadas perto de uma janela. Dessa forma aplicou-se o produto numa placa de gesso cartonado e colocou-se em exposição à luz solar natural, com a proteção de um vidro. Após um determinado tempo procedeu-se à avaliação do ΔE .

3.2.9 Exposição em exterior

Exposição à radiação de arco de xénon

Este ensaio pretende expor uma película de tinta continuamente à radiação de arco de xénon e verificar qual o seu comportamento, para um determinado período de tempo. Para esta caracterização realizaram-se dois ciclos: o ciclo A com 18 minutos de ciclo de chuva, onde se avaliou ΔE , existência de empolamento, fissuração e qualquer alteração à película; e o ciclo C sem ciclo de chuva, onde apenas o ΔE foi avaliado. Ambos os ensaios foram realizados de acordo com a norma portuguesa NP EN ISO 11341 de 2009.

Exposição à radiação natural

O ensaio de exposição à radiação natural foi realizado segundo a norma NP EN ISO 2810 de 2007. As tintas em estudo foram aplicadas num substrato de argamassa e isoladas. Após um determinado período de tempo de exposição em exterior foram verificadas condições de pulverulência, fissuração, fungos e empolamento, bem como o ΔE .

3.3 Simulações de conforto térmico

A contribuição térmica das tintas termocrómicas foi verificada utilizando o simulador ESP-r, uma aplicação informática que simula o desempenho térmico de edifícios. O modelo utilizado foi uma vivenda com 16 divisões, distribuídas por dois andares e um sótão, de acordo com o descrito em Diana *et al.* [38] e apresentado esquematicamente na Figura 8. Nas simulações realizadas foram considerados dois tipos de construção: edifício com fachada simples (construção BD1) e utilizando ETICS (*external thermal insulation composite systems*), um sistema que confere às paredes isolamento térmico, impermeabilização e acabamento final (construção BD2).

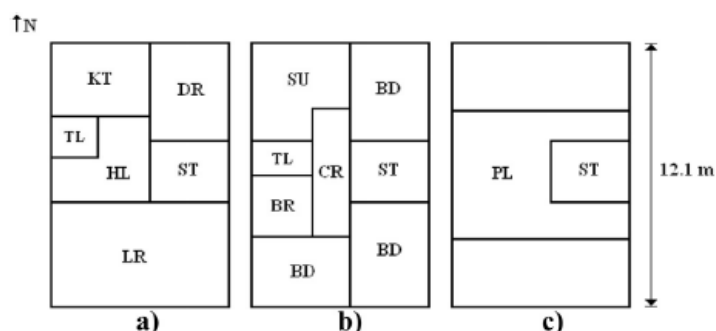


Figura 8 - Planta do edifício: a) Rés-do-chão; b) 1.º Andar; c) Sótão
(descrição mais completa apresentada no apêndice 7.1)

Para cada um dos tipos de construção foram realizadas duas simulações diferentes: as «*Free Float*», designação inglesa para ausência de equipamentos de climatização e as «*AVAC*» com utilização de equipamentos de aquecimento, ventilação e ar condicionado. As primeiras avaliaram a variação da temperatura no interior da habitação, enquanto as segundas simulam a utilização de climatização para conservar a temperatura do edifício no intervalo de conforto térmico, recomendado pela legislação portuguesa, quantificando a energia gasta por eles.

As simulações realizadas dizem respeito a três localidades diferentes, com três climas bastante diferentes: Porto (41°9'N 8°36'O), Madrid (40°25'N 3°42'O) e Abu Dhabi (24°28'N 54°22'E). No que toca às tintas utilizadas, procedeu-se à simulação do edifício pintado com uma tinta branca, com TSR de 90 %; com uma tinta preta, com TSR de 5 %; e com uma tinta termocrómica, com TSR de 5 % antes da temperatura de quebra e de 90 % após essa temperatura. Estas TSR foram escolhidas uma vez que geralmente são os valores que mais se aproximam de uma tinta preta e de uma tinta branca, correspondentemente. Assumiu-se que todas as tintas possuíam uma emissividade de 0,90 e que se aplicavam tanto nas fachadas como no telhado. O objetivo das simulações de conforto térmico foi otimizar a temperatura de quebra nas tintas termocrómicas e comparar a sua utilização com duas tintas convencionais preta e branca, relativamente à sua contribuição para o conforto térmico das habitações.

4 Resultados

4.1 Resultados da formulação das Tintas Termocrômicas

As tintas termocrômicas formuladas, tanto pelo primeiro método (dispersão do pigmento), como pelo segundo método (incorporação de uma pasta numa base de tinta) foram testadas nas seguintes propriedades: massa volúmica (NCIN 023), pH (NCIN 006), brilho (NP EN ISO 2813:2001), viscosidade de Stormer (NP 234:1995) e opacidade seca (NCIN 103).

Uma vez que se pretendia uma otimização do processo de fabrico das tintas termocrômicas, optou-se pela sua formulação pelo método de incorporação das pastas de pigmento nas bases, por uma questão de estratégia da empresa. Na Tabela 3 encontram-se os principais resultados dos testes de qualidade realizados às bases de tinta A e B.

Tabela 3 - Principais resultados dos testes de qualidade efetuados às bases A e B.

Característica	ρ (g/mL)	pH	Brilho a 85°	μ_{Stormer} (uK)	Opacidade Seca (%)
Referência A	1,357 - 1,417	8,2 - 8,7	6,0 - 9,0	90 - 100	*
A	1,399	8,4	8,7	100	93
Referência B	1,158 - 1,218	8,2 - 8,7	6,0 - 9,0	90 - 100	*
B	1,194	8,4	7,0	97	74

* Valor variável em função da quantidade e natureza da pasta corante usada na base A ou B.

Para as propriedades avaliadas, as duas bases encontravam-se dentro da gama de qualidade, sendo possível a sua utilização para formular as tintas termocrômicas. Na Figura 9 apresentam-se todas as tonalidades formuladas com a incorporação das respetivas pastas nas bases A e B, no estado colorido (1) e no estado incolor (2). A cor verde (em 1) foi obtida por mistura da pasta de pigmento BD31 na base B com um pigmento amarelo orgânico convencional.

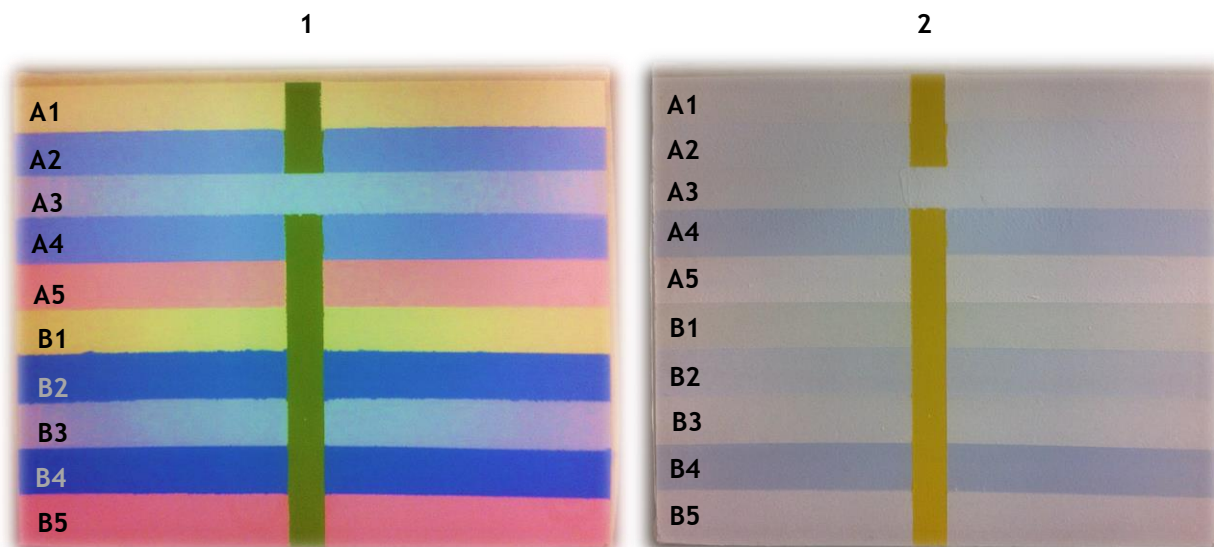


Figura 9 - Tintas termocrômicas formuladas no estado colorido (1) e no estado incolor (2).

Para aplicação destas tintas em exterior formularam-se as bases de tinta C (sem absorvedor de UV) e D (com absorvedor de UV). Na Tabela 4 encontram-se os resultados dos testes realizados, bem como a gama de referência.

Tabela 4 - Principais resultados dos testes de qualidade efetuados às bases C e D.

Característica	ρ (g/mL)	pH	μ_{Stormer} (uK)	Opacidade Seca (%)
Referência C/D	1,259 - 1,319	8,5 - 9,5	100 - 110	*
C	1,311	9,0	104	91
D	1,306	8,8	100	90

* Valor variável em função da quantidade e natureza da pasta corante usada na base C ou D.

Todas as bases formuladas tinham os seus parâmetros de qualidade dentro da gama normal do produto, já caracterizado pela empresa.

4.2 Resultados da caracterização das tintas termocrômicas

4.2.1 Resultados da caracterização básica

Na Tabela 5 encontram-se os resultados da caracterização básica das bases A e B com adição das pastas de pigmento. A tabela não tem referência à massa volúmica uma vez que a quantidade de tinta formulada era insuficiente para se poder realizar este ensaio.

Tabela 5 - Resultados da caracterização básica das tintas termocrômicas formuladas

Tinta	pH	Viscosidade Stormer (UK)	Viscosidade ICI (Poise)	Brilho (ub)
A1	8,2	95	1,2	8,3
A2	8,2	92	1,1	7,1
A3	8,4	91	1,1	7,5
A4	8,0	105	1,4	7,3
A5	8,1	106	1,8	7,0
B1	8,2	88	1,1	6,8
B2	8,3	86	0,8	5,5
B3	8,3	83	0,7	5,6
B4	7,9	95	1,2	6,5
B5	8,0	97	1,2	6,4

Da análise da tabela é possível concluir que a adição das pastas de pigmento tem influência nas características básicas das bases A e B. É notada uma ligeira diminuição nos valores de pH (NCIN 006) em todas as tintas, no entanto sem se afastar muito dos intervalos de qualidade das bases.

A partir dos dados referentes às viscosidades é possível concluir que as tintas termocrômicas que contêm pastas formuladas na CIN são mais fluidas, relativamente àquelas que têm incorporadas os *slurries* (A4, A5, B4 e B5). É ainda possível verificar que as viscosidades de Stormer e ICI variam no mesmo sentido e que todas as tintas de base A são mais viscosas do que as de base B, uma vez que na base B foi adicionada maior quantidade de pasta de pigmento.

Relativamente ao brilho, pela norma NP EN ISO 2813:2001 as tintas formuladas são classificadas como mate, uma vez que o brilho a 85 ° toma valores inferiores a 10. O pigmento amarelo, presente nas tintas A1 e B1, contribui para um ligeiro aumento do brilho, relativamente às restantes tintas da mesma base. Nas outras tintas o brilho não varia mais de 0,5 UBR na base A e mais de 1 UBR na base B.

4.2.2 Resultados das opacidades húmida e seca

No gráfico da Figura 10 estão representadas as opacidades húmida (pela norma NCIN 169) e seca (pela norma NCIN 103) das tintas fabricadas neste projeto.

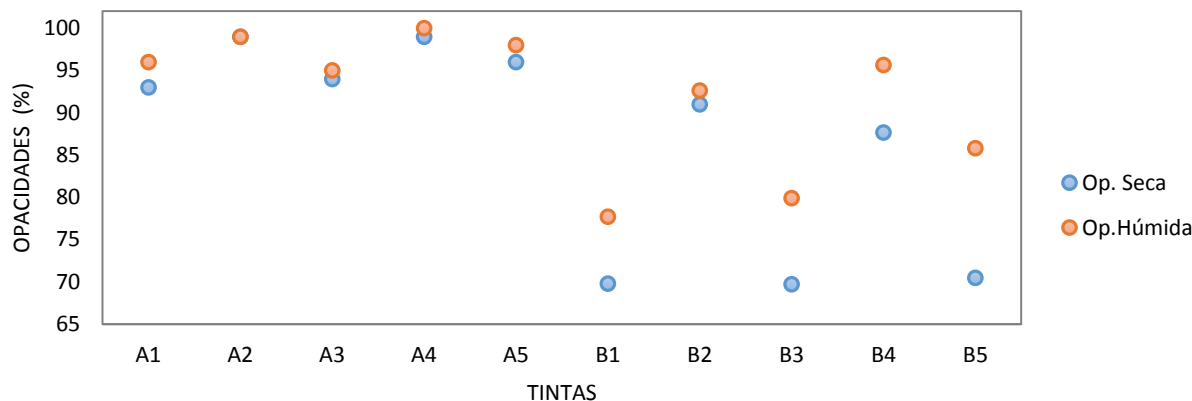


Figura 10 - Opacidades húmida e seca das tintas termocrômicas

Como já foi abordado nos primeiros capítulos desta dissertação, a opacidade de uma tinta está relacionada com a percentagem de pigmentos e cargas que compõem a mistura. Por terem maior percentagem de TiO_2 é previsível que as tintas de base A tenham opacidades superiores às tintas de base B. No entanto, nos casos das tintas B2 e B4, duas tintas com pigmento azul escuro, as opacidades são superiores a 90 %. O mesmo acontece nas tintas A2 e A4, com os mesmos pigmentos, que possuem opacidades ligeiramente superiores às restantes da mesma base. Estes resultados mostram que a cor do pigmento usado influencia a opacidade.

Verifica-se também que em todos os casos a opacidade seca é inferior à opacidade húmida. Isto deve-se ao facto destas tintas terem um PVC (concentração de pigmento em volume) inferior ao PVC crítico e por isso um “excesso” de resina, face à necessária para recobrir todas as partículas de pigmento. Em húmido, o meio é a água, que apresenta um índice de refração muito inferior ao dos pigmentos, que leva a uma elevada opacidade húmida. Após secagem e evaporação da água, o polímero que fica na película tem um índice de refração mais próximo do dos pigmentos, o que leva a uma opacidade seca inferior à húmida.

4.2.3 Resultados dos ensaios de Temperatura Mínima de Formação de Película (TMFP)

Os resultados do ensaio de TMFP (ISO 2115/1996) foram semelhantes, sendo a temperatura mínima de formação de película de todas as tintas registada em 0 °C. Isto significa que a tinta não forma uma película sólida, se a temperatura no local de secagem for inferior a esta temperatura mínima.

4.2.4 Resultados dos ensaios de tensão de película

O ensaio de tensão de película, realizado segundo a norma NCIN 165, apresentou resultados constantes e com classificação 1, com a exceção das tintas A2 e B4 que foram classificadas com zero (0). Estas classificações indicam que a tensão exercida pela película de tinta no substrato de aplicação não será muito significativa.

4.2.5 Resultados da aplicação e avaliação de uma tinta quando aplicada a rolo

Quanto ao ensaio de aplicação e avaliação de uma tinta quando aplicada a rolo, apenas foi verificada a sua aplicabilidade, não sendo avaliados outros parâmetros descritos na norma NCIN 078, tendo em conta que a área de aplicação era muito pequena e não o permitia. As tintas formuladas foram classificadas como sendo de fácil aplicação a rolo, em placas de gesso cartonado.

4.2.6 Resultados dos ensaios de resistência

Resistência à fissuração Mudcracking e a espessuras elevadas

Tanto os ensaios de fissuração Mudcracking (NCIN 008) como de fissuração a espessuras elevadas (NCIN 110) levaram a conclusões semelhantes. As tintas formuladas têm uma elevada resistência à fissuração, quer a secagem ocorra a temperaturas reduzidas ou à temperatura ambiente.

No ensaio de fissuração Mudcracking não se verificou a existência de fissuração em nenhum dos ensaios, de nenhuma tinta, tendo todas sido classificadas como 5 (película isenta de fissuração). No ensaio de fissuração a espessuras elevadas as tintas não apresentaram fissuras até ao limite de 2000 µm húmidos.

Resistência à pegajosidade de uma película de tinta (Blocking)

Este ensaio foi realizado segundo a norma NCIN 064, apenas para duas tintas: A1 e B4 e avaliada a sua pegajosidade quando em contacto permanente com uma superfície isenta de tinta. No ensaio com 1 dia de secagem, as duas tintas foram classificadas com 2, enquanto que no ensaio de 7 dias a tinta A1 foi classificada com 1 e a B4 com 2, em que 1 corresponde à inexistência de pegajosidade e 2 a um aumento ligeiro da pegajosidade.

No caso da tinta A1 a pegajosidade entre a película de tinta e uma superfície limpa diminui com o aumento do tempo de secagem. Relativamente à tinta B4, tanto no ensaio de 1 dia como no de 7 dias, a pegajosidade da película de tinta mantém-se constante. Pode concluir-se que nem a tinta A1, nem a tinta B4 apresentam pegajosidade considerável, pelo que podem ser aplicadas em superfícies que estejam em contacto permanente com outras isentas de tinta.

Sabe-se também que tanto a base A como a base B quando pigmentadas com pastas corantes convencionais apresentam resultados semelhantes aos das tintas A1 e B4, podendo por isso concluir-se que os pigmentos termocrômicos não influenciam de forma diferente dos convencionais a pegajosidade das tintas.

Resistência à amónia e à água líquida

A avaliação dos ensaios de resistência à amónia (NCIN 065) e à água líquida (NCIN 067) é feita tendo em conta o tempo de resistência e a posterior recuperação (R) ou amolecimento da película (S). A maioria das tintas apresenta resistência a estes dois reagentes, havendo no entanto algumas exceções. Na Tabela 6 encontram-se os resultados destes ensaios.

Tabela 6 - Resultados dos ensaios de resistência à amónia e água líquida

Tinta	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
R. Amónia	10	10	8R	10	10	10S	10	10*	10*	10*
R. Água Líquida	10	10	10	10	10	10	10	10*	10*	10*

No ensaio de resistência à amónia a tinta A3 resiste 8 minutos sem formar empolamento, recuperando a sua forma original após secagem. Quanto à tinta B1, apesar de apresentar resistência durante o tempo do ensaio, a sua película apresenta amolecimento após secagem. Relativamente às tintas B3, B4 e B5 (marcadas com asterisco) não ocorre empolamento ou enrugamento em nenhum dos ensaios, mas após secagem da película é visível uma pequena mancha no local de contacto com as soluções, como se pode verificar na Figura 11.



Figura 11 - Resultado do ensaio de resistência à amónia (1) e água líquida (2), da tinta B5 após secagem de 24h.

As bases A e B com pastas corantes convencionais não apresentam qualquer alteração à película ao fim de 10 minutos, o que pode significar que a adição das pastas termocrômicas torna a tinta mais sensível à água e à solução de amônia que apresenta um pH alcalino.

Resistência aos álcalis dos ligantes hidráulicos

Todas as tintas termocrômicas fabricadas foram colocadas em ensaio de resistência aos álcalis dos ligantes hidráulicos, de acordo com a norma NCIN 066 e todas apresentaram fraca resistência à alcalinidade. O contacto dos álcalis dos ligantes hidráulicos com a película de tinta origina a produção de glicerol e sais de sódio, que se depositam e levam a película seca a descolorar ou até mesmo fissurar. Uma vez que todas as tintas apresentaram o mesmo comportamento, na Figura 12 encontram-se apenas os exemplos das tintas A4 e B4 que exibem uma mancha branca considerável, revelando a sua fraca resistência à alcalinidade.

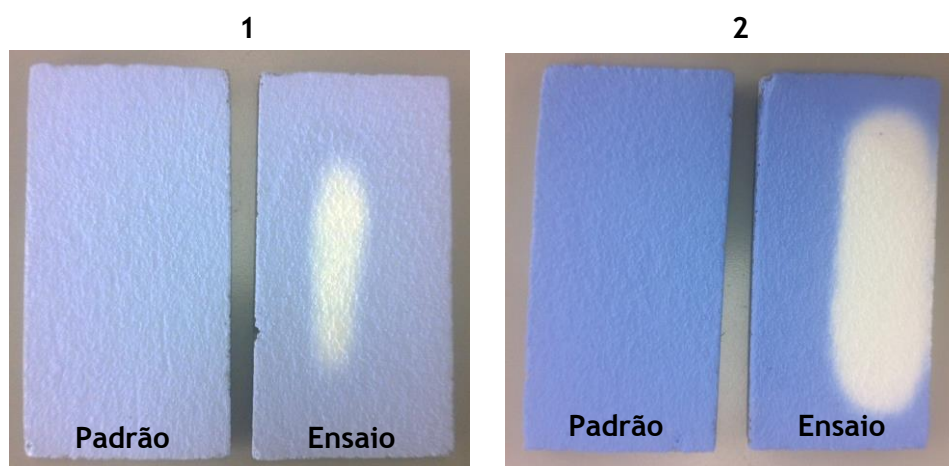


Figura 12 - Placas do ensaio RALH das tintas A4 (1) e B4 (2).

Relativamente às bases de tinta, quando incorporadas pastas com pigmentos convencionais, não apresentam quaisquer problemas relacionados com resistência à alcalinidade.

Resistência aos polimentos em seco e em húmido da película de tinta

A resistência aos polimentos em húmido (NCIN 111) e em seco (NCIN 112) foi realizada em carta apenas para a tinta B4 e em placas de gesso cartonado (NCIN 163) para todas as tintas formuladas.

No ensaio realizado em carta, na tinta B4, verificou-se um aumento médio de brilho de 35 % no polimento húmido e de 20 % no polimento seco. Ao polir uma superfície esta é uniformizada, havendo consequentemente um aumento de brilho.

Na Tabela 7 encontram-se os resultados do ensaio de polimento húmido e seco prático.

Tabela 7 - Resultados da variação de brilho após polimentos práticos

Tinta	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
Polimento Húmido (%)	39	47	34	55	42	67	64	69	56	69
Polimento Seco (%)	24	20	20	23	21	65	70	80	56	72

De acordo com os valores da tabela, pode concluir-se que a introdução das pastas de pigmento termocrômico influencia a resistência da tinta ao polimento, uma vez que se obtêm valores muito diferentes em cada um dos casos. A base A tendo brilhos iniciais mais elevados, apresenta menores percentagens de variação de brilho, enquanto a base B apresenta piores resultados de polimento, uma vez que parte de brilhos ligeiramente inferiores.

Nos ensaios realizados a tintas com pigmentos convencionais, no ensaio de polimento húmido a variação de brilho é de 21 % na tinta da base A e de 29 % na tinta da base B, enquanto que após o ensaio de polimento seco a variação de brilho é de 11 % para a tinta da base A e 52 % para a tinta da base B. Os ensaios de polimentos das tintas com pigmentos convencionais conduzem a valores de variação de brilho sempre inferiores aos apresentados na tabela anterior, pelo que se pode concluir que a introdução das pastas de pigmento termocrômico influencia a variação de brilho.

Resistência química e manchamento da película de tinta

Numa primeira parte foi realizado o teste à resistência química das tintas termocrômicas, seguindo-se posteriormente para o ensaio da resistência ao manchamento por nódoas. No primeiro (adaptado da NCIN 115) foram colocadas em contacto com a superfície de tinta sete soluções com pH variável. Na Figura 13 encontram-se graficamente representadas as médias dos resultados deste ensaio, para dois tempos de exposição: 5 minutos e 30 minutos.

Da Figura 13 pode concluir-se que, com o aumento do tempo de exposição às soluções, a resistência química da superfície vai diminuindo. Não existe, no entanto, uma clara relação entre a base, a pasta de pigmento e a sua resistência química. As tintas com melhor resistência são as B1 e B2, enquanto que as tintas B3 e B5 apresentam fraca resistência química.

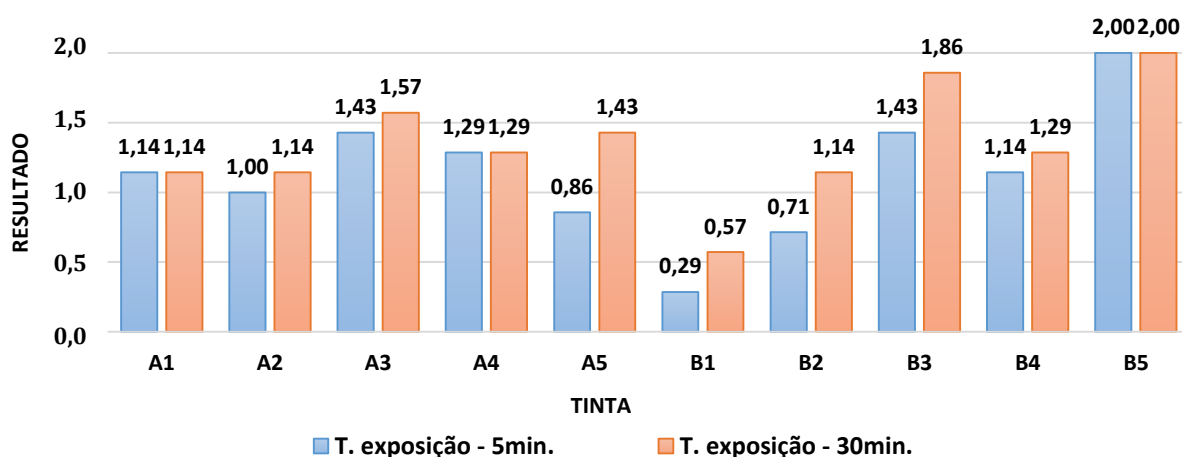


Figura 13 - Resultados do ensaio de resistência química

No gráfico da Figura 14 encontram-se representados os resultados dos ensaios de manchamento por nódoas (NCIN 115), quando a tinta foi aplicada num suporte de vidro. Os resultados são a média da classificação atribuída tendo em conta a alteração da película de tinta.

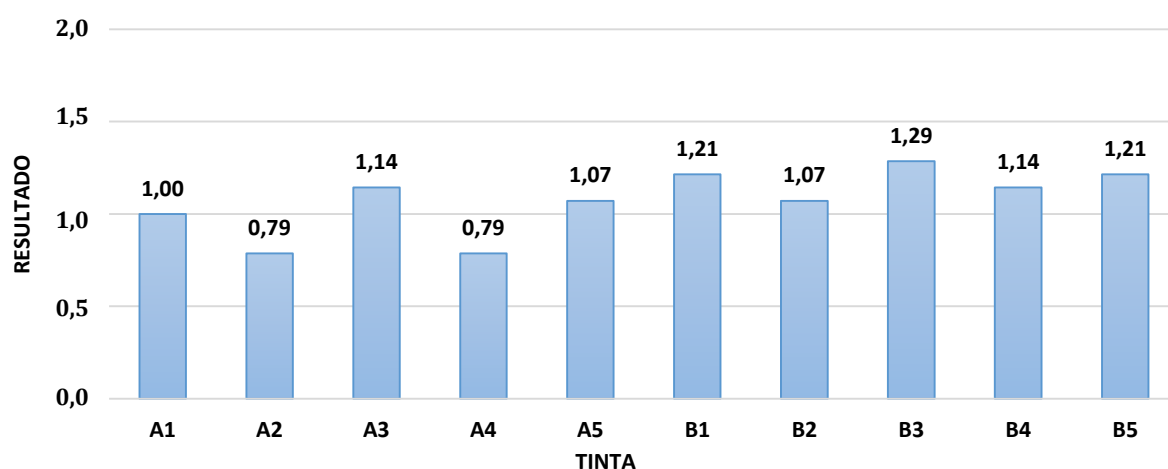


Figura 14 - Resultados do ensaio de resistência ao manchamento por nódoa (em vidro)

Todas as tintas avaliadas têm um comportamento muito semelhante no que toca ao manchamento por nódoa. Em média, cerca de 50 % das nódoas em estudo não mancham a película de tinta. No entanto, em comparação com a média do manchamento por nódoa das bases com pigmentos convencionais, que para a base A é de 0,61 e para a base B é de 0,75, os ensaios apresentam valores de manchamento mais elevados nas tintas termocrômicas.

Na Figura 15 representam-se os resultados do ensaio de resistência ao manchamento por nódoa das tintas, quando aplicadas em placas de gesso cartonado (NCIN 189). Neste ensaio avaliou-se a alteração da película em dois tempos de secagem da mesma: 7 dias e 28 dias.

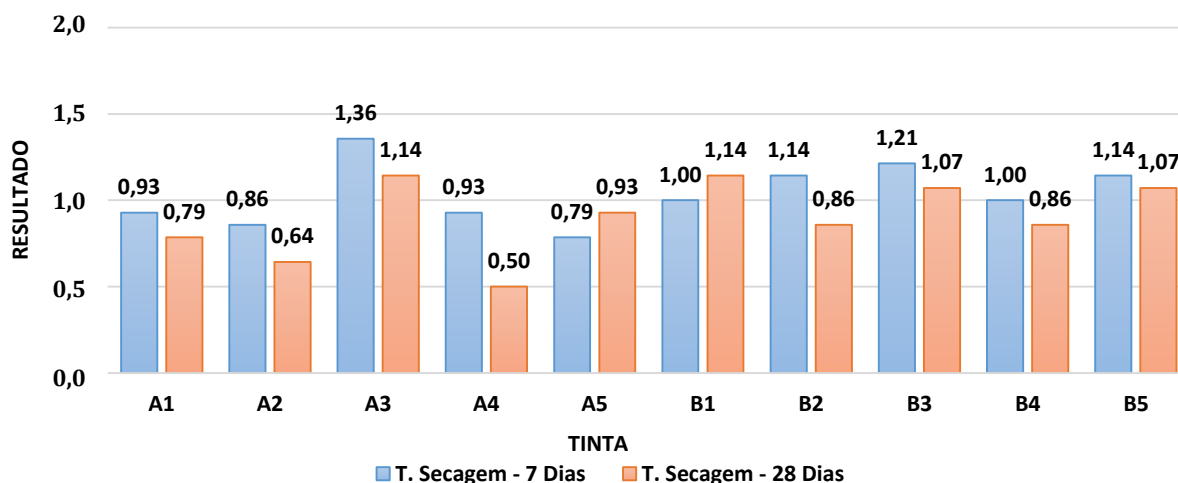


Figura 15 - Resultados do ensaio de resistência ao manchamento por nódoa.

Na maioria dos casos estudados, o aumento do número de dias de secagem, aumenta a resistência das placas de gesso cartonado ao manchamento por nódoa, com exceção das tintas A5 e B1. É possível que estas exceções possam dever-se a um excesso de nódoa aplicada nas duas situações de ensaio, havendo uma dificuldade acrescida de limpeza e levando a uma deformação da película.

Comparando este ensaio com o apresentado anteriormente, verifica-se que em média 55 % das nódoas não mancham as placas de tinta, um ligeiro aumento relativamente ao ensaio em suporte de vidro. Este aumento tem importância, uma vez que este último ensaio é mais próximo de uma aplicação real. Comparando estes resultados com os resultados do ensaio de manchamento das mesmas bases mas com incorporação de pigmentos convencionais, o único caso que mais se aproxima é o da tinta A4, com uma média inferior à tinta de base A, de 0,56. Nas tintas de base B a média de valores é de 0,61.

No apêndice 7.2 encontram-se as tabelas relativas aos resultados dos ensaios de resistência química e manchamento da película de tinta, bem como fotografias exemplificativas.

Resistência de uma película de tinta às cinzas

Na Tabela 8 encontram-se os resultados do ensaio de resistência de uma película de tinta às cinzas, de acordo com a norma NCIN 068.

Tabela 8 - Resultados do ensaio de resistência de uma película de tinta às cinzas

Tinta	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
ΔE (limpeza a seco)	2,2	3,2	3,1	2,5	2,6	3,8	3,1	4,0	4,0	4,0
ΔE (limpeza húmida)	1,8	1,4	1,0	1,3	0,6	1,5	2,7	1,7	1,9	1,4

Após o contacto da película de tinta com uma certa quantidade de cinzas, esta adquire alguma sujidade, alterando a sua cor. Os casos mais graves são as tintas B3, B4 e B5 que apresentam um valor de ΔE muito elevado, quando comparadas com as restantes. Após lavagem com água corrente, as tintas diminuem a diferença de cor em relação ao padrão. A maioria das tintas de base A apresentam maior resistência às cinzas do que as tintas de base B, uma vez que estas últimas têm maior quantidade de pasta e por esta razão maior sensibilidade à pegajosidade.

Com pigmentos convencionais as tintas de base A têm um ΔE , após limpeza a seco, de 1,5 e nas de base B de 2,6, enquanto nas tintas A, após limpeza com água corrente, a diferença de cor é de 0,8 e nas tintas de base B é de 1,2. Comparando estes resultados com os da tabela anterior é possível verificar que os pigmentos termocrômicos têm influência na captação da sujidade.

Resistência à esfrega húmida

Por uma questão de economia de tempo e de substratos de aplicação, apenas se realizou este teste de resistência à tinta B4. Foram efetuados dois ensaios, conforme a norma portuguesa NP 4378:1999; um primeiro com abrasão da película de tinta durante 1000 ciclos, seguindo-se um segundo com mais 4000, perfazendo 5000 ciclos.

Após o ensaio verificou-se não haver qualquer tipo de alteração visível à película de tinta no final da primeira etapa, pelo que se considerou esta tinta resistente à lavagem. Na Figura 16 encontra-se uma fotografia da película de tinta após os 5000 ciclos de abrasão. É possível verificar que, após este ensaio, a película se enquadra nos critérios definidos pela norma como sendo resistente à esfrega húmida, tal como as tintas formuladas por incorporação de pigmentos comuns na base B.

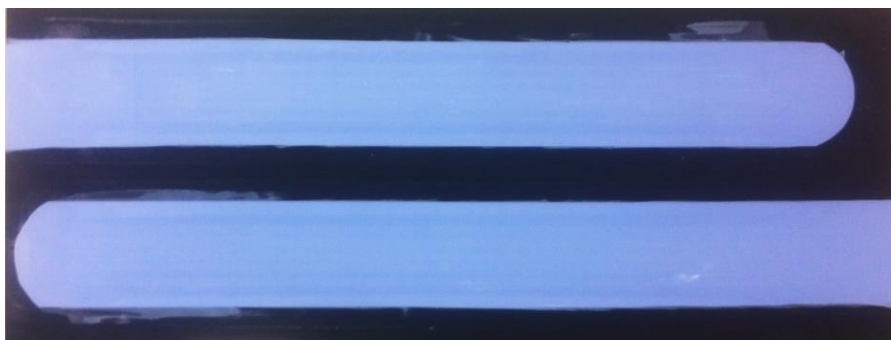


Figura 16 - Resultado do ensaio de resistência à esfrega húmida após 5000 ciclos de abrasão

Resistência à variação térmica

As variações bruscas de temperatura, às quais a tinta no seu estado líquido e em película seca esteve exposta, conduziram a resultados diferentes. Na película seca, após um mês, os pigmentos mantiveram praticamente a sua coloração, tendo sido medido um ΔE de 1,3. Relativamente à tinta no seu estado líquido, e após aplicação em carta, obteve-se o resultado da Figura 17, com um ΔE de 10,5 relativamente ao padrão.

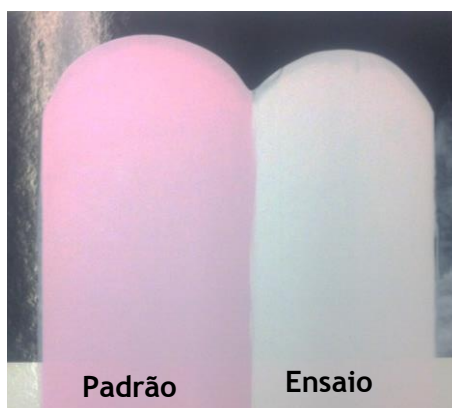


Figura 17 - Resultado do ensaio de resistência à variação térmica

Conclui-se, por este ensaio, que uma variação brusca contínua de temperatura causa a descoloração irreversível do pigmento, se a tinta se encontrar no estado líquido. Uma vez que não foi realizado o ensaio de estabilidade, que consiste na armazenagem de uma tinta durante um mês a 50 °C para posterior avaliação, admite-se que neste caso, o comportamento poderia ser semelhante.

4.2.7 Resultados do ensaio de permeabilidade ao vapor de água

À semelhança de testes anteriores, optou-se por realizar apenas o ensaio de permeabilidade ao vapor de água da tinta B4, seguindo a norma NP EN ISO 7783-2:2001. O ensaio foi realizado em duplicado durante 185 h, sendo representado na Figura 18 a história da massa de água na célula de difusão.

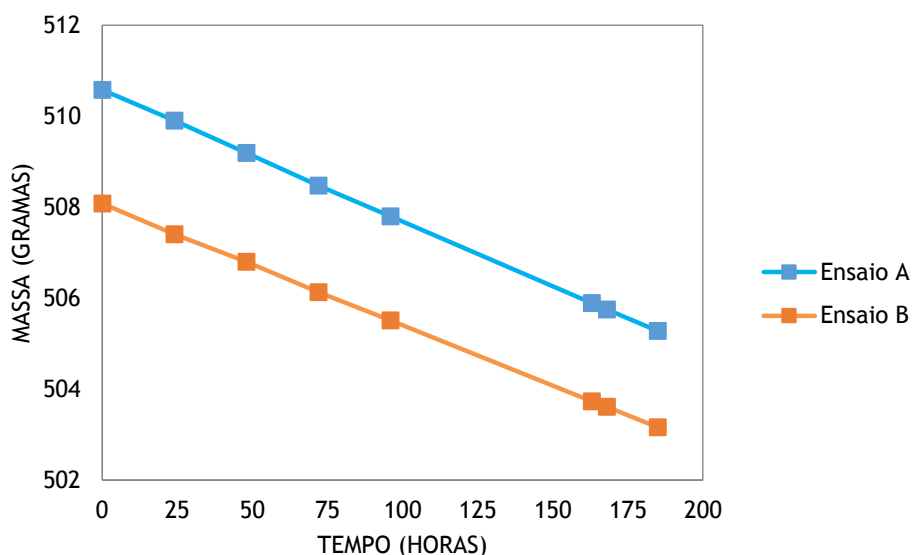


Figura 18 - História da massa de água na célula de permeabilidade de vapor de água. Ensaio da tinta B4.

O fluxo de permeação do vapor de água através da película da tinta B4 foi de $163 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$; a espessura da camada de ar de equivalente para transporte difusivo é 0,13 m. De acordo com a norma NP EN 1062-1 de 2009 esta tinta enquadra-se na classe V1 - alta. Esta classificação é a ideal para tintas de interior, permitindo que qualquer água retida no suporte possa sair e atravessar a película de tinta sob a forma de vapor.

No apêndice 7.3 descreve-se o processo de cálculo dos valores de fluxo de permeação do vapor de água.

4.2.8 Resultados do ensaio de exposição em interior

Foram colocadas em exposição solar, junto a uma janela, 10 placas de gesso cartonado com três demãos de cada uma das tintas termocrômicas. As placas estiveram em ensaio ininterruptamente durante 170 h, das quais pelo menos 63 h foram de exposição direta solar. Após o final do ensaio foram medidos os valores de ΔE relativamente ao respetivo padrão. Na Figura 19 encontram-se os exemplos das tintas A4 e B4 que, de entre todos, apresentaram maior descoloração. Todos os valores de ΔE encontram-se na Tabela 9.

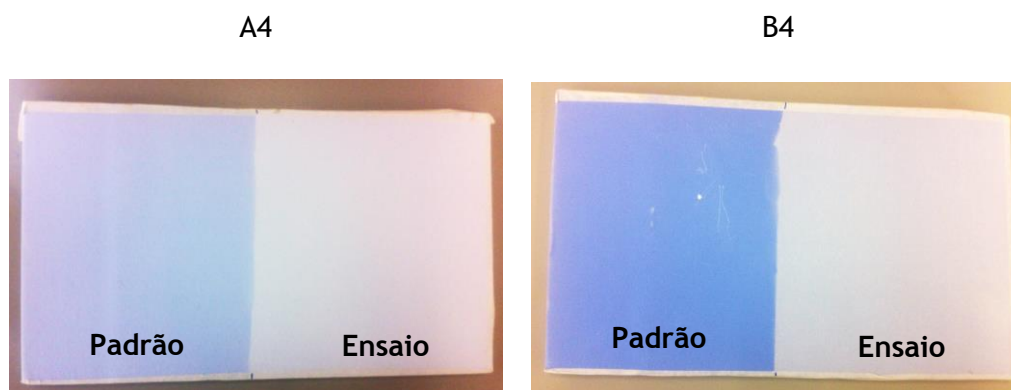


Figura 19 - Resultados dos ensaios de exposição em interior das tintas A4 e B4.

Tabela 9 - Resultados do ensaio de exposição em interior

Tinta	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
ΔE	7,4	7,4	5,0	10,7	9,5	16,2	17,2	8,2	20,0	15,8

Em todos os ensaios é visível a descoloração irreversível dos pigmentos termocrômicos. Nas tintas mais escuras, os valores de ΔE relativamente ao padrão são bastante mais elevados do que nas tintas mais claras. No entanto, nenhuma delas reúne condições para ser colocada em exposição à luz solar, mesmo que protegidas por um vidro no interior dos edifícios.

Realizou-se posteriormente um novo ensaio, onde se adicionou às tintas B4 e B5 2 % em massa de um aditivo absorvedor de radiação UV. As condições de teste foram semelhantes ao anterior, a nível de tempo de ensaio e exposição. Passadas 170 h as duas tintas apresentavam descoloração do pigmento (ver Figura 20) com valores de ΔE de 11,5 para a tinta B4 e 14,1 para a B5.

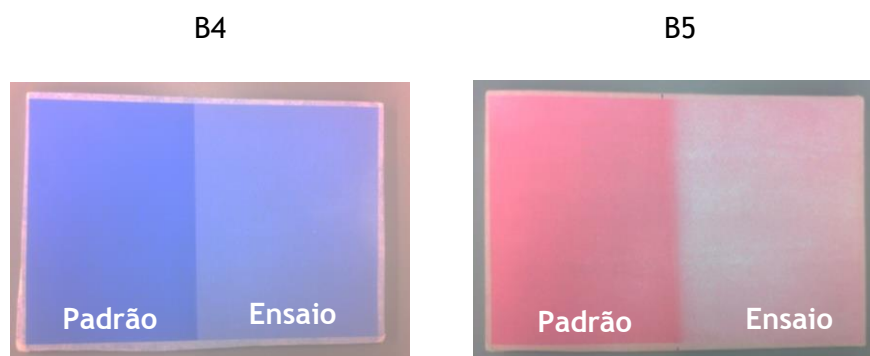


Figura 20 - Resultados do ensaio de exposição à radiação solar em interior das tintas B4 e B5 com 2 % (em massa) de absorvedor de UVs

Apesar de haver uma diminuição do ΔE , medido entre o ensaio e o padrão com o aditivo absorvedor de radiação UV, esta não é significativa, uma vez que o tempo de ensaio é de apenas uma semana. Desta forma, pode concluir-se que a radiação ultravioleta não é a única responsável pela descoloração irreversível dos pigmentos termocrômicos, como referido no Estado da Arte.

Por fim, um último ensaio foi realizado, consistindo na aplicação de dois vernizes acrílicos incolores produzidos na CIN, sobre a tinta termocrômica, caracterizados por terem elevada proteção à radiação UV. Na Figura 21 encontra-se uma fotografia da tinta B5 após a aplicação de uma faixa de cada verniz e 170 h de exposição solar.

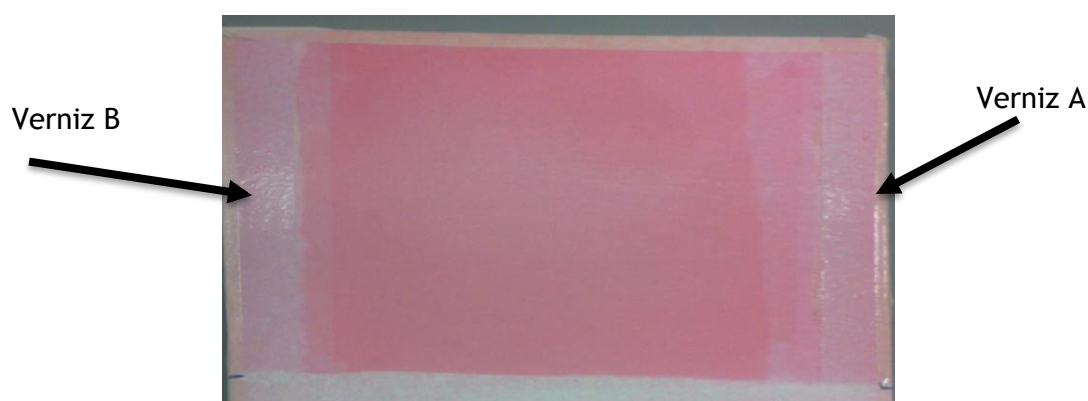


Figura 21 - Resultado do ensaio de exposição à radiação solar após aplicação de dois vernizes sobre a tinta termocrômica

Para além de não ser considerada viável comercialmente para a CIN, a aplicação de um verniz sobre a tinta termocrômica não revelou nenhuma vantagem, uma vez que também é visível a sua descoloração após o mesmo tempo de ensaio de testes anteriores.

4.2.9 Resultados dos ensaios de exposição em exterior

Exposição à radiação de arco de xénon

Nos ensaios de exposição a radiação em câmara de xénon (norma NP EN ISO 11341:2009) utilizaram-se sempre bases de tinta próprias para aplicação em exterior, bases C e D, com o pigmento TM31 incorporado. Na Figura 22 encontram-se fotografias das placas de argamassa após o ensaio do ciclo A da câmara de xénon.

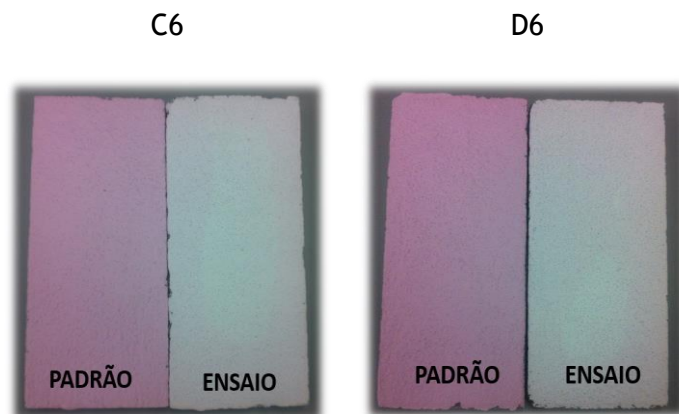


Figura 22 - Resultados do ensaio de exposição à radiação de arco de xénon (ciclo A) do pigmento TM31 nas bases com absorvedor de UVs (C) e sem absorvedor de UVs (D).

O teste foi interrompido após 170 h de ensaio, uma vez que os resultados de ΔE eram significativamente elevados: 16,6 e 15,5, respetivamente para as tintas C6 e D6. Não foi verificado o aparecimento de fissuração ou empolamento, surgindo no entanto manchas brancas, resultantes da fraca resistência à alcalinidade já confirmada anteriormente.

Na Figura 23 encontram-se fotografias dos ensaios de exposição em câmara de xénon do ciclo C.



Figura 23 - Resultados do ensaio de exposição à radiação de arco de xénon (ciclo C) do pigmento TM31 nas bases com absorvedor de UVs (C) e sem absorvedor de UVs (D).

O ensaio do ciclo C está em conformidade com o ensaio do ciclo A, havendo uma descoloração visível da tinta com pigmento termocrômico, após interrupção do ensaio 170 h após o início. O valor de ΔE verificado nas tintas C6 e D6 foi respetivamente 14,8 e 14,5.

Exposição à radiação natural

As tintas termocrómicas C6 e D6 foram colocadas em exposição à radiação natural, seguindo a norma NP EN ISO 2810:2007, durante 170 h de condições meteorológicas bastante diversificadas. Na Figura 24 encontram-se os resultados deste ensaio.

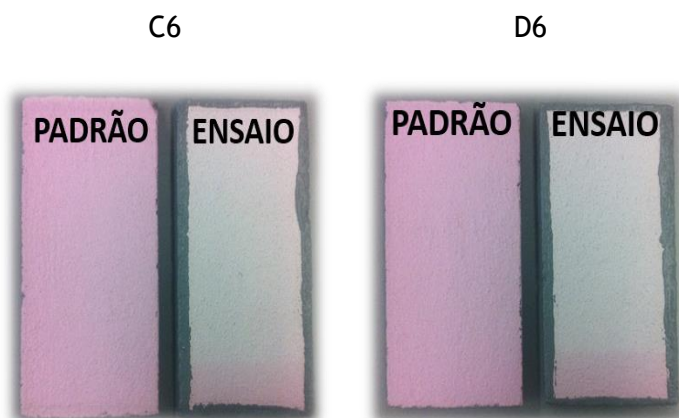


Figura 24 - Resultados do ensaio de exposição à radiação natural do pigmento TM31 nas bases com absorvedor de UVs (C) e sem absorvedor de UVs (D).

Pela figura é evidente a descoloração do pigmento após exposição à radiação solar. Este facto é comprovado pelo valor de ΔE registado aquando da avaliação das placas: 10,1 e 9,4 respetivamente para as tintas C6 e D6. À semelhança do ensaio do ciclo A da câmara de xénon, não foi verificada a existência de pulverulência, fissuração, fungos e empolamento, devido ao seu pouco tempo de exposição.

Em qualquer uma das experiências de exposição à radiação solar, seja em câmara de xénon, seja natural, as tintas termocrómicas não apresentam qualquer tipo de resistência, perdendo a sua cor original num curto espaço de tempo. A introdução de um absorvedor de radiação UV não beneficiou os resultados dos ensaios de exposição, não sendo relevante a sua inclusão na formulação destas tintas.

4.3 Resultados das simulações de conforto térmico

Simulações prévias

Antes de se iniciarem as simulações de conforto térmico usando tintas termocrómicas nos dois tipos de construção da habitação modelada, procedeu-se a simulações com uma tinta convencional com duas cores: branco e preto. Os resultados das simulações são discutidos com

base na amplitude térmica no interior do edifício e posteriormente pela quantidade de energia necessária à climatização, de acordo com o decreto-lei 80 de 2006.

Nas Tabelas 10 e 11 encontram-se os resultados das simulações efetuadas nas três cidades em estudo para as tintas branca e preta. Os valores referem-se à totalidade do edifício.

Tabela 10 - Resultados das simulações de conforto térmico para a habitação pintada com uma tinta preta.

Cidade	Tipo de construção	Tmin. (°C)	Tmáx (°C)	Energia para aquecimento (kWh/ano)	Energia para arrefecimento (kWh/ano)	Energia Climatização (kWh/ano)
Porto	BD1	7,5	35,9	4165	1342	5507
	BD2	8,8	29,9	2143	569	2712
Madrid	BD1	2,2	43,1	5951	3346	9297
	BD2	3,7	36,3	3180	1488	4668
Abu Dhabi	BD1	16,5	47,2	42	12213	12255
	BD2	16,5	41,9	20	5968	5988

Tabela 11 - Resultados das simulações conforto térmico para a habitação pintada com uma tinta branca.

Cidade	Tipo de construção	Tmin. (°C)	Tmáx (°C)	Energia para aquecimento (kWh/ano)	Energia para arrefecimento (kWh/ano)	Energia Climatização (kWh/ano)
Porto	BD1	4,9	27,0	8511	16	8527
	BD2	6,5	26,4	3831	13	3844
Madrid	BD1	0,2	32,6	10735	521	11256
	BD2	1,5	29,9	5146	319	5465
Abu Dhabi	BD1	13,6	41,0	462	5917	6379
	BD2	14,2	37,3	168	3376	3544

Analisando apenas o panorama anual de energia gasta em climatização, para os climas do Porto e de Madrid é aconselhável aplicar uma tinta com uma TSR muito baixa, enquanto que para o clima de Abu Dhabi, tintas claras são as mais recomendadas.

Simulações termocrómicas em degrau

Admitiu-se, para simplificação de cálculos, que a alteração de cor nas tintas termocrómicas ocorreria em degrau, ou seja, a tinta passa de preta a branca acima da temperatura de quebra. O objetivo das simulações realizadas foi obter uma temperatura de quebra que minimiza o consumo anual no sistema de AVAC. Na cidade do Porto, a temperatura de quebra para ambos

os tipos de construção é de 24 °C, enquanto para Madrid e para Abu Dhabi a temperatura ótima se situa nos 23 °C, para os dois tipos de construção. Na Tabela 12 encontram-se os resultados das simulações termocrómicas em degrau.

Tabela 12 - Resultados das conforto térmico para o modelo pintado com uma tinta termocrómica.

Cidade	Tipo de construção	T. quebra (° C)	Tmin. (° C)	Tmáx (° C)	Energia para aquecimento (kWh/ano)	Energia para arrefecimento (kWh/ano)	Energia Climatização (kWh/ano)
Porto	BD1	24	7,5	27,7	4328	90	4418
	BD2		8,8	26,9	2197	35	2232
Madrid	BD1	23	2,2	32,6	6275	581	6856
	BD2		3,7	29,9	3293	329	3622
Abu Dhabi	BD1	23	16,1	41,0	67	5977	6044
	BD2		16,0	37,4	33	3390	3423

Da tabela anterior e em comparação com os resultados das Tabelas 10 e 11, verificou-se que a utilização de tintas termocrómicas diminui a amplitude térmica no interior dos edifícios. A aplicação destas tintas origina um aumento da temperatura mínima no interior dos imóveis, quando comparadas com a aplicação de uma tinta branca. Por outro lado, em comparação com uma tinta preta verifica-se uma diminuição da temperatura máxima.

É também importante verificar que a implementação de tintas termocrómicas traz grandes poupanças energéticas em climatização, verificado no gráfico da Figura 25, onde se comparam as percentagens de poupança para os dois edifícios em cada um dos três climas.

A utilização de tintas termocrómicas origina uma poupança na climatização, quando comparado com a situação de os edifícios estarem pintados com tinta branca e com tinta preta, máxima de 48 % no Porto, 39 % em Madrid e 51 % em Abu Dhabi. Nesta última cidade as potenciais vantagens da aplicação de tintas termocrómicas são menores, uma vez que como clima atinge temperaturas muito elevadas bastantes vezes no ano, os edifícios têm fachadas pintadas de cores claras, sendo as poupanças energéticas em climatização de 5 % ou inferiores.

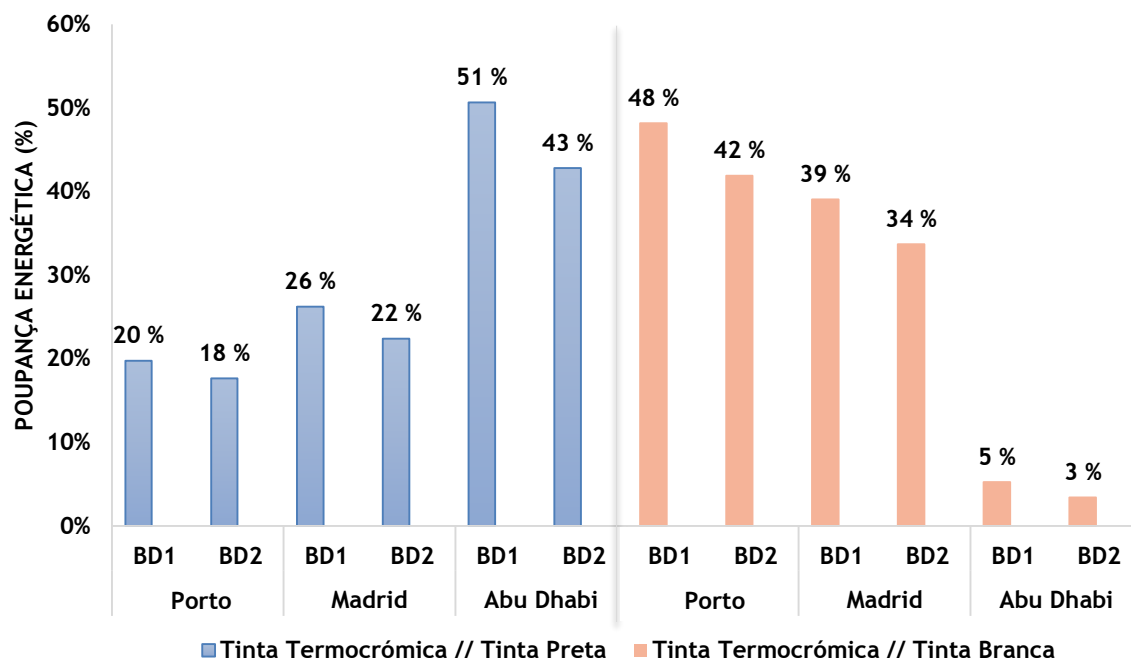


Figura 25 - Comparação entre as tintas termocrómicas e uma tinta branca e preta em termos de poupanças energéticas para climatização

Paralelamente realizou-se um ensaio para determinar a TSR de uma tinta termocrómica com e sem absorvedor de radiação UV, com o pigmento TM31 incorporado. Os resultados encontram-se no apêndice 7.4.

5 Conclusões

5.1 Conclusões e Objetivos Realizados

O estudo da aplicação de tintas termocrómicas em interior nunca foi reportado na literatura aberta, tanto quanto é do conhecimento do autor. Procurou-se por isso encontrar a forma mais efetiva para formular uma tinta termocrómica que, como apresentado no capítulo anterior, consistiu na incorporação de uma pasta de pigmento numa base de tinta. Posteriormente, a caracterização destas tintas, um dos objetivos deste projeto, levou a conclusões bastante interessantes.

As tintas termocrómicas apresentam boa resistência a várias condicionantes às quais uma tinta para interior está exposta, nomeadamente à fissuração, à lavagem, entre outras. No entanto, com base nos resultados da sua caracterização, pode concluir-se que os pigmentos termocrómicos tornam as tintas mais sensíveis à água líquida, à amónia, aos polimentos, à captação da sujidade e não possuem resistência a dois fatores cruciais: à exposição solar e à alcalinidade.

Em exterior, a aplicação das tintas termocrómicas é neste momento inviável, uma vez que além de não apresentarem resistência à radiação solar, também são sensíveis a agentes atmosféricos que degradam os pigmentos. Em interior, apesar de se ter bloqueado a radiação ultravioleta incidente, nomeadamente com o uso do vidro da janela (bloqueia a radiação UV-B) e posteriormente com a adição de um absorvedor deste tipo de radiação, a perda de cor do pigmento continuou a ser rapidamente perceptível. A estas desvantagens soma-se o custo da pasta de pigmento que pode chegar a ser 22 vezes superior ao preço de uma convencional.

Foi ainda estudada a aplicação de uma tinta termocrómica, que se assumiu resistente em exterior, através do recurso à simulação de conforto térmico em edifícios e concluído que estas contribuem bastante para o aumento do nível de conforto, em todos os climas estudados. Tomando como exemplo o clima da cidade do Porto e comparando a aplicação de uma tinta termocrómica com a aplicação de uma tinta branca nas fachadas e telhado de uma vivenda, a poupança energética na climatização obtida foi de 4109 kWh/ano. Assumindo o preço da eletricidade para uso doméstico de 0,1587 €/kWh, as poupanças anuais na vivenda simulada são cerca de 650 €/ano. No caso comparativo da mesma habitação pintada com uma tinta preta, as poupanças seriam menores e rondariam os 170 €/ano.

É assim possível concluir que apesar das tintas termocrómicas não serem neste momento uma realidade comercial, o seu potencial para o uso no conforto térmico de edifícios constitui uma das forças motrizes para o desenvolvimento de pigmentos termocrómicos estáveis à radiação solar e à alcalinidade.

5.2 Outros Trabalhos Realizados

Durante a realização deste projeto, o autor participou na redação de dois artigos científicos que se encontram em fase final de apreciação e posterior submissão. Além disso, foram propostos alguns trabalhos paralelos que agora se enumeram e apresentam resultados.

5.2.1 Análise do pigmento termocrômico em SEM

Uma das análises efetuadas ao pigmento foi a sua visualização segundo a técnica de SEM com dois objetivos diferentes: confirmar se a distribuição de tamanhos das microcápsulas do pigmento é muito variável e visualizar o que ocorre à sua membrana polimérica quando este é colocado em situações extremas de temperatura e após moagem.

Nestes ensaios foi utilizado o pigmento amarelo TA22. Na figura 27 encontram-se fotografias com uma ampliação de 10 000 vezes do pigmento simples (1), da pasta de moagem (2) e do pigmento após exposição a 250 °C durante 10 minutos.

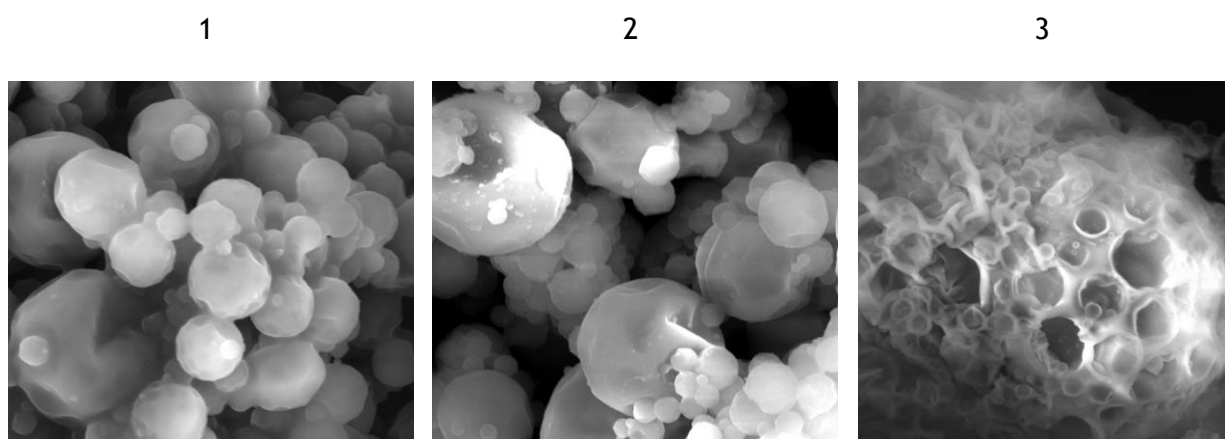


Figura 27 - Ampliação de 10 000 vezes em SEM do pigmento TA22 (1), do pigmento após moagem (2) e após exposição a 250 °C (3)

Pela análise da figura anterior verifica-se que o pigmento termocrômico é constituído por microcápsulas com uma distribuição de tamanho muito variável, tal como referido no Estado da Arte. Após um longo período de moagem (2) pensava-se que as microcápsulas acabariam por quebrar, originando a perda do seu conteúdo, o que não se verificou. Finalmente após exposição de 10 minutos a 250 °C o pigmento termocrômico perdeu o seu efeito, uma vez que a membrana da microcápsula é despedaçada.

5.2.2 Análise do pigmento termocrómico em FT-IR

Outra análise efetuada foi a verificação, através da técnica de espectroscopia FT-IR (Fourier Transform - InfraRed), das alterações que ocorriam a nível molecular nos pigmentos quando ocorre a mudança de cor. O pigmento utilizado neste ensaio foi o TM31 e seguiu-se a técnica da norma interna NCIN 148. Deste ensaio resultaram os espectros de infravermelho presentes na figura 28.

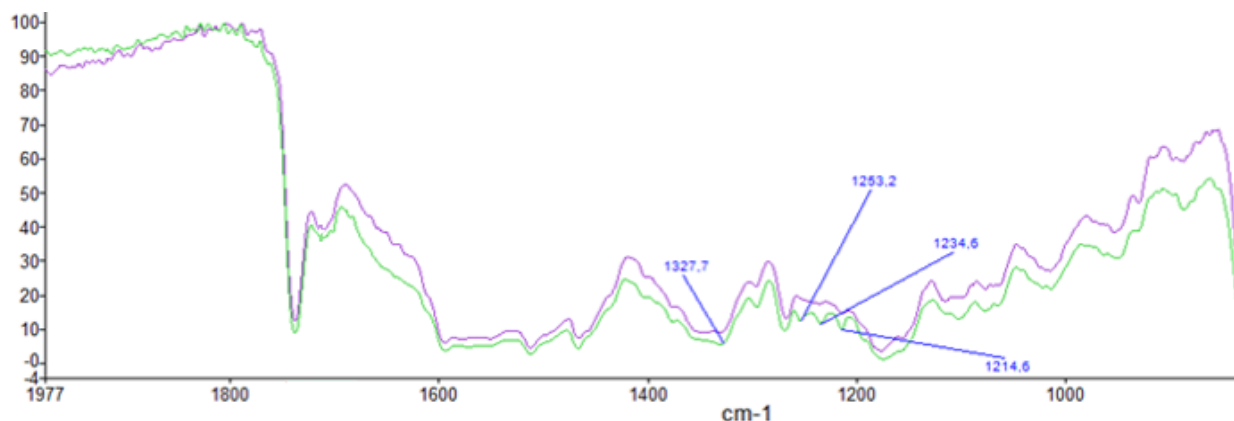


Figura 28 - Espectros de infravermelho do pigmento TM31, acima da temperatura de variação de cor (linha violeta) e abaixo da temperatura (linha verde).

Através da figura anterior verifica-se que no intervalo de comprimento de onda entre os 1200 e os 1300 cm^{-1} ocorre uma alteração nas bandas dos espectros quando se comparam as linhas do pigmento antes (violeta) e após (verde) a temperatura de quebra. Esta alteração é concordante com a variação da estrutura molecular que ocorre quando o pigmento é aquecido, correspondendo à ligação C-O do éster que se forma/perde. No apêndice 7.6 encontra-se o espectro completo em todos os comprimentos de onda analisados.

5.2.3 Estudo da TSR ótima para aplicação em edifícios de Portugal

Partindo dos modelos existentes e utilizados nas simulações anteriores foi colocada a hipótese de, em alternativa às tintas termocrómicas, se verificar e estudar qual o valor da TSR ótima de uma tinta para implementação nas várias regiões de Portugal continental e ilhas. As regiões estudadas foram Porto e Norte (cidades do Porto e Bragança), Centro (cidade de Coimbra), Lisboa e Vale do Tejo (cidade de Lisboa), Alentejo (cidades de Évora e Beja), Algarve (cidade de Faro), Madeira (cidade do Funchal) e Açores (cidade das Lajes).

Foram considerados dois casos de estudo, em que no primeiro se avaliava a TSR ótima numa habitação com sistema AVAC permanente (Figura 29 e anexo 7.7) e no segundo caso apenas

uma habitação com sistema de aquecimento que possibilitava o aumento da temperatura dos 15 °C para o intervalo de conforto térmico (Figura 30).

Foram também identificados os valores de TSR ótima para algumas cidades europeias que não foram incluídas nesta dissertação, uma vez que ainda não se encontravam concluídas à data de entrega.

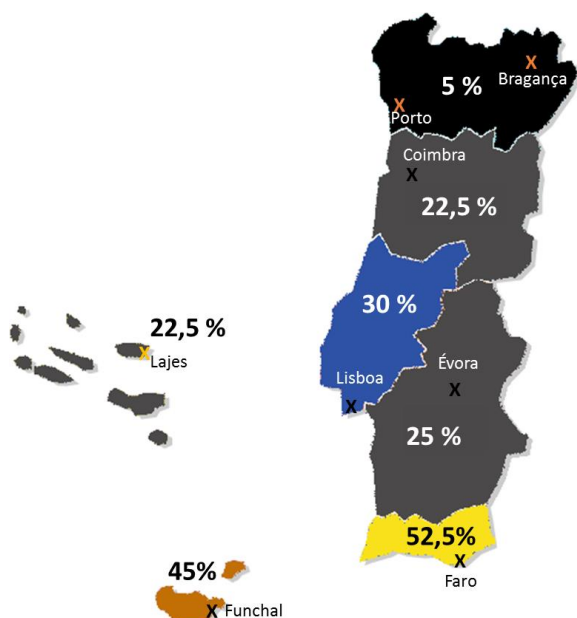


Figura 29 - Valores de TSR ótimas para cada uma das regiões de Portugal (com sistema AVAC constante).

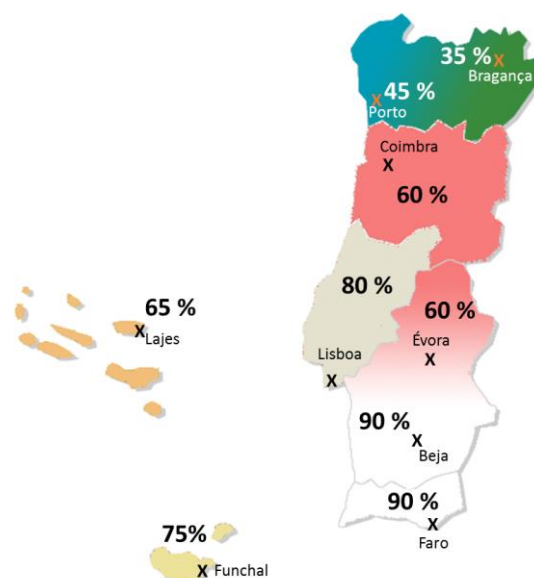


Figura 30 - Valores de TSR ótimas para cada uma das regiões de Portugal (com sistema de aquecimento).

5.2.4 Outros trabalhos

No apêndice 7.8 encontram-se fotografias de aplicações realizadas com tintas termocrômicas, bem como o cartaz de apresentação do projeto exposto na XIV edição das Jornadas de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em novembro de 2014.

5.3 Limitações e Trabalho Futuro

No início do projeto foi necessário obter amostras de pigmentos termocrômicos junto dos fornecedores. Algumas das amostras que chegaram não corresponderam às cores pretendidas e as primeiras a chegar não tinham quantidade suficiente para a realização de todos os ensaios

desejados, tornando-se mais complicado formular as pastas termocrômicas. As limitações relativas ao produto fabricado estão relacionadas com a sua falta de resistência à alcalinidade e à radiação solar, mesmo quando protegidas por um vidro. Por estas razões, e como já foi referido, torna-se impossível a sua aplicação em fachadas, sendo mais provável a sua aplicação em paredes interiores, longe de locais onde haja radiação solar. Além disso, o preço elevado das pastas de pigmento é um fator condicionante para a possibilidade de fabrico industrial destas tintas.

Para trabalho futuro sugere-se que se continue a testar outros pigmentos termocrômicos de outros fornecedores; que se desenvolvam ensaios de estabilidade das tintas termocrômicas; que se verifique a influência da iluminação artificial sobre as tintas em estudo; que se expanda a outros climas de outros países as simulações efetuadas; se estude a TSR das tintas formuladas e que se continue com atenção ao desenrolar das investigações sobre este tipo de pigmentos e a sua resistência, nomeadamente com a possibilidade de desenvolvimento de pigmentos termocrômicos inorgânicos com temperaturas de viragem de cor próximas dos 30 °C.

5.4 Apreciação final

Tendo por base simulações de conforto térmico, realizadas no decorrer deste projeto, a aplicação de uma tinta termocrômica que, no futuro, seja resistente a todas as condicionantes em exterior poderá trazer vantagens ao nível da eficiência energética dos edifícios. No entanto estas tintas, apesar de serem um projeto inovador e de possivelmente terem uma boa recetividade por parte do público-alvo, não se encontram num estado de desenvolvimento suficiente para serem introduzidas no mercado, sendo necessário resolver principalmente questões relacionadas com a sua fraca resistência à exposição solar e à alcalinidade.

6 Referências

- [1] NP 41 - *Tintas e Vernizes. Terminologia. Definições*, 1 ed., 1982.
- [2] J. L. NOGUEIRA, *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*, vol. 1, Porto: ARCP - Associação Rede Competência em Polímeros, 2008, pp. 81-92.
- [3] “Tintas imobiliárias,” [Online]. Available: <http://dc345.4shared.com/doc/mTqx2ILK/>. [Acesso em 1 11 2014].
- [4] D. Ottmann , “Smart Materials and Technology,” pp. 12-13, UPAD Department for Urban Planning and Architectural Design German.
- [5] “Stardust Colors,” [Online]. Available: <http://www.stardustcolors.pt/35-termocromicas-tintas-que-mudam-de-cor-com-a-temperatura>. [Acesso em 18 11 2014].
- [6] CIN - Corporação Industrial do Norte, *Manual da Construção Civil e Decoração*, Maia, 2009.
- [7] A. S. FONSECA, “Tintas e Correlatos,” Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Departamento de Química, 2010.
- [8] Ministério das Obras Públicas, Transportes e Comunicações, *Decreto-Lei 80/2006 de 4 de abril - Regulamento das Características de Comportamento Térmico dos Edifícios*, *Diário da República - I Série - A*, 2006.
- [9] Agência de Energia do Porto, *Matriz de Energia da Área Metropolitana do Porto | Norte do Douro*, Porto, 2014, p. 22.
- [10] A. K. SOTERIS, *Solar Energy Engineering*, Academic Press, 2009.
- [11] P. M. ROBITAILLE, “Kirchho's Law of Thermal Emission: 150 years,” em *Progress in physics*, vol. 4, Department of Radiology, The Ohio State University, 2009, pp. 3-13.
- [12] D. DIANA, *Radiation Control Coatings*, Porto: Tese de Mestrado, 2008, pp. 2-4.
- [13] “Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos,” [Online]. Available: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=248&Itemid=422. [Acesso em 03 11 2014].

- [14] "Paint & Coating Industry," [Online]. Available: <http://www.pcimag.com/articles/print/98308-solar-reflective-colorants>. [Acesso em 05 11 2014].
- [15] "Energy Systems Research Unit, ESP-r and ESRU," [Online]. Available: www.esru.strath.ac.uk/Programs/ESP-r.htm. [Acesso em 10 10 2014].
- [16] "CIN Coatings - Quem somos?," [Online]. Available: <http://www.cincoatings.com/portalc/portal/user/anon/page/sccquemsomos.psml?categoryOID=118980808080GC&contentid=EC88808080CO&nl=pt>. [Acesso em 10 10 2014].
- [17] "CIN Coatings - Quem somos? Factos breves," [Online]. Available: <http://www.cincoatings.com/portalc/portal/user/anon/page/sccquemsomosdet.psml?categoryOID=11898080808180GC&contentid=E788808480CO&nl=pt>. [Acesso em 10 10 2014].
- [18] M. A. CHOWDHURY, M. JOSHI e B. S. BUTOLA, "Photochromic and Thermochromic Colorants in Textile Applications," *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, vol. 9, nº 1, pp. 107 - 123, 2014.
- [19] H.-N. Cui, "Preparation and characterization of optical multilayered coatings for smart windows applications," Metadados, Universidade do Minho, 2005.
- [20] N. ABDULLAH, A. R. A. TALIB, A. A. JAAFAR, M. A. M. SALLEH e W. T. CHONG, "The basics and issues of Thermochromic Liquid Crystal Calibrations," *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 34, pp. 1089-1121, 2010.
- [21] S. M. BURKINSHAW, J. GRIFFITHS e A. D. TOWNS, "Dye and pigment chemistry," *Colour Science '98*, vol. 1, 1999.
- [22] M. ECKER e P. THORSTEN, "Multifunctional poly(ester urethane) laminates with encoded informations," *RSC Advances*, vol. 4, pp. 286-292, 2014.
- [23] F. J. BLAUWE, "Thermochromic composition". Patente USP 4.450.023, maio 1984.
- [24] F. LOPES, J. NEVES, A. CAMPOS e R. HRDINA, "Weathering of Microencapsulated Thermochromic Pigments," *RJTA*, vol. 13, nº 1, pp. 78-89, 2009.
- [25] R. KULCAR, F. MOJCA, N. HAUPTMAN, A. VESEL e M. GUNDE, "Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks," *Dyes and Pigments*, vol. 86, pp. 271-277, 2010.

- [26] Y. MA, X. ZHANG, B. ZHU e K. WU, "Research on reversible effects and mechanism between the energy-absorbing and energy-reflecting states of chameleon-type building coatings," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, pp. 90-94, 2009.
- [27] Y. MA e B. ZHU, "Research on reversible effects and mechanism between the energy-absorbing and energy-reflecting states of chameleon-type building coatings," *Solar Energy*, vol. 72, n° 6, pp. 511-520, 2002.
- [28] ARSHADY & REZA, "Manufacturing Methodology of Microcapsules," em *Microspheres, Microcapsules & Liposomes*, London, Citus Books, 1999, pp. 280-284.
- [29] T. KARLESSI, M. SANTAMOURIS, K. APOSTOLAKIS, A. SYNNEFA e I. LIVADA, "Development and testing of thermochromic coatings for buildings and urban structures," *Solar Energy*, vol. 83, pp. 538-551, 2009.
- [30] S. BRETZ, H. AKBARI e A. ROSENFELD, "Practical issues for using solar-reflective materials to mitigate urban heat islands," *J. Atmospheric Environment*, vol. 32, pp. 95-101, 1997.
- [31] Chromaflo Technologies, [Online]. Available: <http://www.chromaflo.com/en-US/Industry-Leadership/Research-Development/IR-Reflective-Technology.aspx>. [Acesso em 30 Dezembro 2014].
- [32] J. P. MOURA, A. M. OLIVEIRA-CAMPOS e J. GRIFFITHS, "The Effect of Additives on the Photostability of Dyed Polymers," *Dyes and Pigments*, vol. 33, pp. 173-196, 1997.
- [33] T. KARLESSY e M. SANTAMOURIS, "Improving the performance of thermochromic coatings with the use of UV and optical filters tested under accelerated aging conditions," *International Journal of Low-Carbon Technologies*, pp. 1-17, 2013.
- [34] H. ODA, "New developments in the stabilization of leuco dyes: effect of UV absorbers containing an amphoteric counter-ion moiety on the light fastness of color formers," *Dyes and Pigments*, vol. 66, pp. 103-108, 2005.
- [35] H. ODA, "Photostabilization of organic thermochromic pigments: Action of benzotriazole type UV absorbers bearing an amphoteric counter-ion moiety on the light fastness of color formers," *Dyes and Pigments*, vol. 76, pp. 270-276, 2008.
- [36] H. ODA, "Photostabilization of organic thermochromic pigments. Part 2: Effect of hydroxyarylbenzotriazoles containing an amphoteric counter-ion moiety on the light fastness of color formers," *Dyes and Pigments*, vol. 76, pp. 400-405, 2008.

- [37] J. BECKER, “Thermochromic coating and method of manufacturing thereof”. United States Patent Patente 2011/0123712 A1, maio 2011.
- [38] D. DIAS, J. MACHADO, V. LEAL e A. MENDES, “Impact of using cool paints on energy demand and thermal comfort of a residential building,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 65, pp. 273 - 281, 2014.

7 Apêndices

7.1 Descrição do modelo de simulação em ESP-r

De acordo com o referido no artigo «*Impact of using cool paints on energy demand and thermal comfort of a residential building*» [38] a habitação utilizada é constituída por 16 divisões em dois andares e um sótão. O rés do chão é constituído por uma sala de estar (LR), uma sala de jantar (DR), uma cozinha (KT), uma casa de banho (TL), um *hall* (HL), e umas escadas (ST). O primeiro andar é, por sua vez, constituído por três quartos (BD), uma suíte (SU), duas casas de banho (BR e TL), umas escadas e um corredor (CR). O sótão não é habitado e é constituído por uma sala de brincar (PL) e umas escadas. Os três andares perfazem uma área de aproximadamente 220 m². Nesta habitação foi também considerada uma área total de 26,3 m² de janelas com vidros transparentes.

Na figura A1 encontra-se a imagem dada pelo simulador do modelo da habitação.

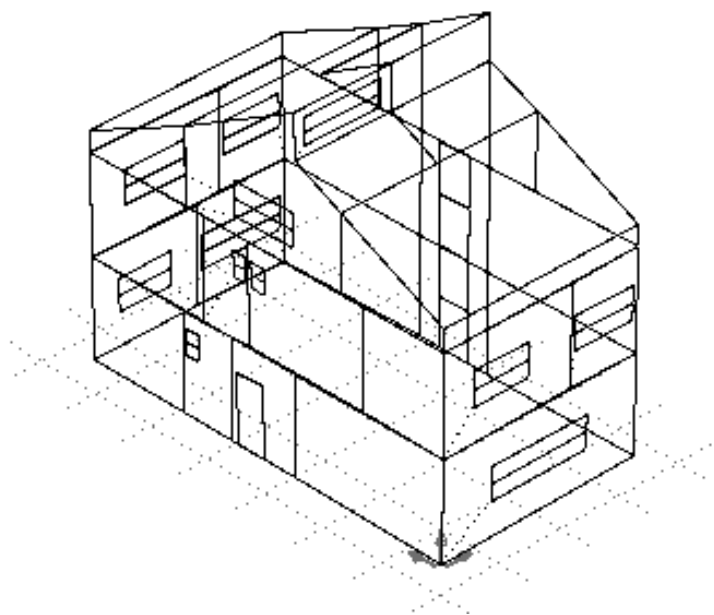


Figura A1 - Imagem do simulador do modelo de simulação

7.2 Tabelas do ensaio de resistência química e manchamento da película de tinta

Um dos ensaios realizados no sub-capítulo 4.2.6 tinha como objetivo a avaliação da resistência química e ao manchamento por nódoa da película de tinta. Nas figuras A2 e A3 encontram-se, respetivamente, exemplos de fotografias aos resultados dos ensaios de resistência química e de manchamento por nódoa às tintas em substrato de vidro.

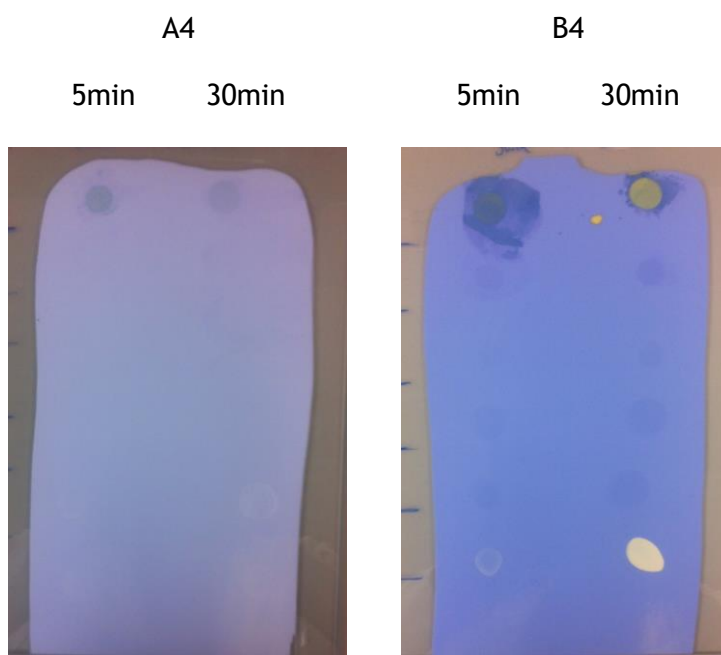


Figura A2 - Exemplos de resultados do ensaio de resistência química, nas tintas A4 e B4

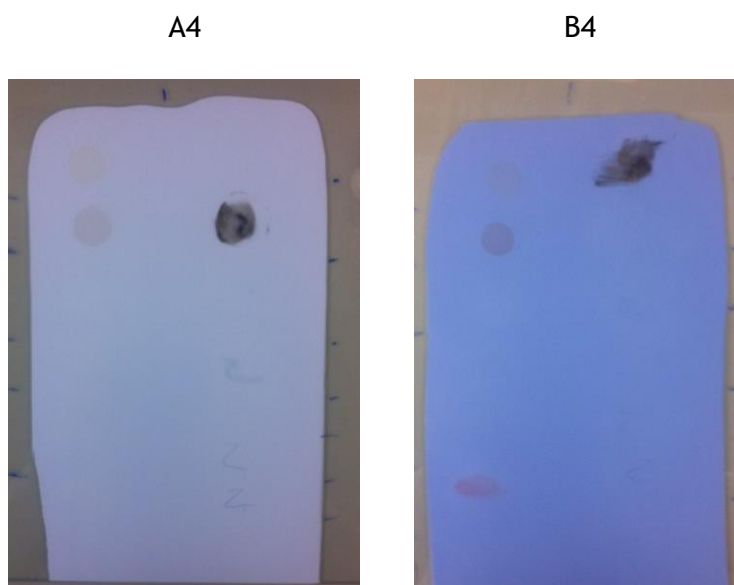


Figura A3 - Exemplos de resultados do ensaio de resistência ao manchamento por nódoa (vidro), nas tintas A2 e B2

Na tabela A1 encontram-se os resultados do ensaio de manchamento por nódoa às tintas em substrato de vidro e na tabela A2 os resultados do ensaio de manchamento por nódoa às tintas aplicadas em placas de gesso cartonadas. Na tabela A3 encontram-se os resultados dos ensaios de resistência química. A classificação é dada de acordo com a alteração da película, sendo que 0 corresponde à ausência de alteração, 1 corresponde à alteração moderada e 2 à alteração profunda.

Tabela A1 - Resultados do ensaio de resistência ao manchamento por nódoa, específico para cada nódoa (vidro)

NÓDOA	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	A4	B5
Café	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
Vinho	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Azeite	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1
Mostarda	0	0	1	0	0	0	0	1	1	1
Ketchup	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0
Baton	2	0	2	2	2	2	2	2	2	1
Sumo Laranja	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Graxa	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Creme mãos	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Lápis cera (azul)	1	1	1	2	2	2	1	2	2	1
Lápis cor (violeta)	1	0	1	0	2	2	2	2	2	2
Lápis (escrever)	2	2	2	1	1	2	2	2	2	2
Caneta	2	2	2	0	2	2	2	2	2	2
Marcador (azul)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Média	1,00	0,79	1,14	0,79	1,07	1,21	1,07	1,29	1,14	1,21

Tabela A2 - Resultados do ensaio de resistência ao manchamento por nódoa, específico para cada nódoa (gesso cartonado)

NÓDOA PRÁTICO	A1		A2		A3		A4		A5		B1		B2		B3		A4		B5	
	7 Dias	28 Dias	7 Dias	28 Dias	7 Dias	28 Dias	7 Dias	28 Dias	7 Dias	28 Dias	7 Dias	28 Dias	7 Dias	28 Dias	7 Dias	28 Dias	7 Dias	28 Dias	7 Dias	28 Dias
Café	2	2	1	1	2	2	1	1	1	2	1	2	1	1	1	1	0	1	1	1
Vinho	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2
Azeite	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mostarda	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1	0
Ketchup	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1
Baton	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	2	2	2	1	2	2	2	0	2	2
Sumo Laranja	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Graxa	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Creme mãos	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Lápis cera (azul)	1	2	1	1	1	2	2	1	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2	2	1
Lápis cor (violeta)	2	0	1	0	1	2	1	0	0	1	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2
Lápis (escrever)	1	0	2	0	2	2	1	0	1	1	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2
Caneta	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Marcador (azul)	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Média	0,93	0,79	0,86	0,64	1,36	1,14	0,93	0,50	0,79	0,93	1,00	1,14	1,14	0,86	1,21	1,07	1,00	0,86	1,14	1,07

Tabela A3 - Resultados do ensaio de resistência química, específico para solução

Resistência Química	A1		A2		A3		A4		A5		B1		B2		B3		A4		B5	
	5 min	30 min	5 min	30 min	5 min	30 min	5 min	30 min	5 min	30 min	5 min	30 min	5 min	30 min	5 min	30 min	5 min	30 min	5 min	30 min
H ₂ SO ₄ (10%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
C ₆ H ₈ O ₇ (10%)	1	1	0	1	2	2	1	1	1	2	0	1	1	1	2	2	1	1	2	2
C ₂ H ₄ O ₂ (10%)	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	0	0	0	0	1	2	1	1	2	2
NH ₃ (1%)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	2	2
NH ₃ (10%)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	2	1	1	2	2
Lixívia	1	1	1	1	2	2	2	2	0	2	0	0	2	2	2	2	2	2	2	2
Ca(OH) ₂ (5%)	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	0	1	0	1	1	2	0	1	2	2
Média	1,14	1,14	1,00	1,14	1,43	1,57	1,29	1,29	0,86	1,43	0,29	0,57	0,71	1,14	1,43	1,86	1,14	1,29	2,00	2,00

7.3 Cálculos - Ensaio de permeabilidade ao vapor de água

O ensaio de permeabilidade ao vapor de água foi realizado em duplicado para a tinta B4 e em duplicado para o substrato de aplicação da mesma. O tratamento de dados é realizado de acordo com o descrito na norma NP EN ISO 7783-2 de 2001. Na tabela A4 encontram-se os resultados das pesagens realizadas ao sistema.

Tabela A413 - Pesagens ao longo do tempo de ensaio

Tempo (h)	Ensaio B4 (A)	Ensaio B4 (B)	Ensaio Substrato (A)	Ensaio Substrato (B)
0	510,58	508,08	508,84	508,78
24	509,90	507,40	505,97	505,59
48	509,19	506,80	503,44	502,90
72	508,47	506,13	500,64	500,02
96	507,80	505,51	497,80	497,07
163	505,89	503,73	490,16	489,29
168	505,75	503,61	489,60	488,69
185	505,28	503,16	487,63	486,73

Pela equação A1 calcula-se a variação da massa ao longo do tempo, em cada um dos intervalos. O seu valor médio ($\overline{\Delta_{mi}}$) entra como variável na equação A2, com a finalidade de calcular a velocidade de transmissão de vapor de água.

$$\Delta_{mi} = \frac{(m_i - m_{i+1})}{(t_{i+1} - t_i)} \quad (A1)$$

$$V = \frac{240 \times \overline{\Delta_{mi}}}{A_e} \quad (A2)$$

Nas equações, m corresponde à massa em gramas, t ao tempo em horas, V à velocidade de transmissão de vapor de água e A_e à área de ensaio.

Para calcular apenas a permeabilidade ao vapor de água da película de tinta, utiliza-se a equação A3 para subtrair o valor da permeabilidade do substrato.

$$V_{pt} = \frac{V_{cs} \times V_s}{V_s - V_{cs}} \quad (A3)$$

V_{pt} corresponde à velocidade de transmissão de vapor de água da película de tinta, V_{cs} à velocidade de transmissão no sistema tinta e substrato e V_s apenas no substrato.

Por fim pela equação A4 calcula-se a espessura da camada de ar de difusão equivalente a partir da velocidade de transmissão de vapor de água, para as condições: $T = 23^\circ \text{C}$,

$P = 1013,24 \text{ hPa}$, e $\Delta P = 1207 \text{ Pa}$ (equivalente a uma diferença de pressão de vapor de água entre 93 % e 50 % de humidade relativa nestas condições).

$$S_d = \frac{21}{V_{pt}} \quad (\text{A3})$$

7.4 Análise de TSR da tinta termocrômica

Para a determinação dos valores de refletividade solar total foi efetuado um ensaio num espectrofotómetro UV, visível e IV próximo. Os gráficos que se seguem representam a refletância em função do comprimento de onda da tinta termocrômica estudada (pigmento TM31 incorporado nas bases C e D). A figura A4 diz respeito à base C no estado colorido e no estado incolor e a figura A5 à base D também no estado colorido e no estado incolor.

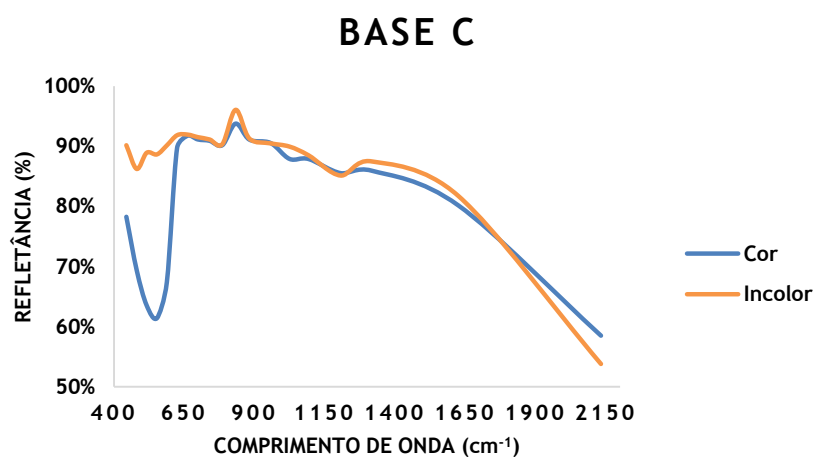


Figura A4 - Refletância solar do pigmento TM31 na base C

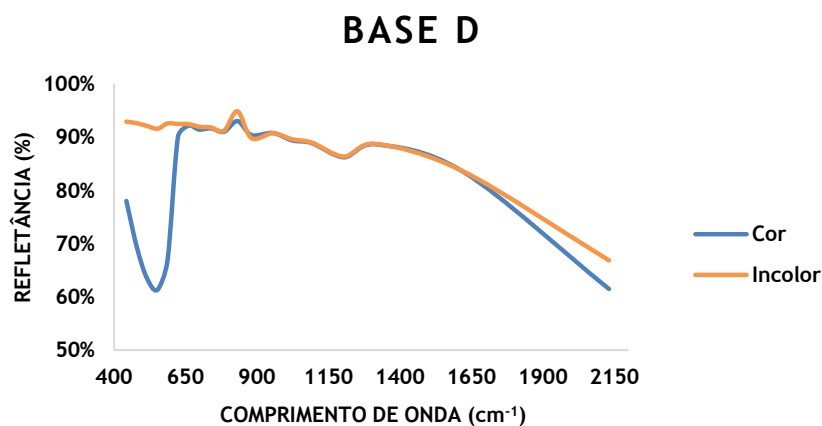


Figura A5 - Refletância solar do pigmento TM31 na base D

Pela análise dos gráficos verifica-se que em qualquer uma das bases, na região dos ultravioleta e do infravermelho próximo há uma refletividade menor no estado colorido do que no estado incolor, o que implica uma absorvância maior nestes comprimentos de onda. Quanto à presença de um absorvedor de radiação UV na tinta de base C, apenas é visível uma maior absorvância a baixos comprimentos de onda quando se compara o estado incolor das duas versões.

O valor da TSR é calculado através da média dos valores ensaiados e para a tinta termocrômica estudada toma os valores da tabela A5.

Tabela A5 - Valores de TSR das tintas estudadas

Base	Cor	Incolor
C	82 %	88 %
D	82 %	90 %

7.5 Gráficos de temperatura das simulações de conforto térmico

No sub-capítulo 4.3 são divulgados os resultados das simulações de conforto térmico efetuadas, verificando-se que há oscilações de temperaturas máximas e mínimas no interior do edifício. Uma vez que o clima da região em estudo é muito importante, nas figuras A6, A7 e A8 estão representadas as variações de temperatura, ao longo de um ano, em cada uma das cidades de estudo: Porto, Madrid e Abu Dhabi.

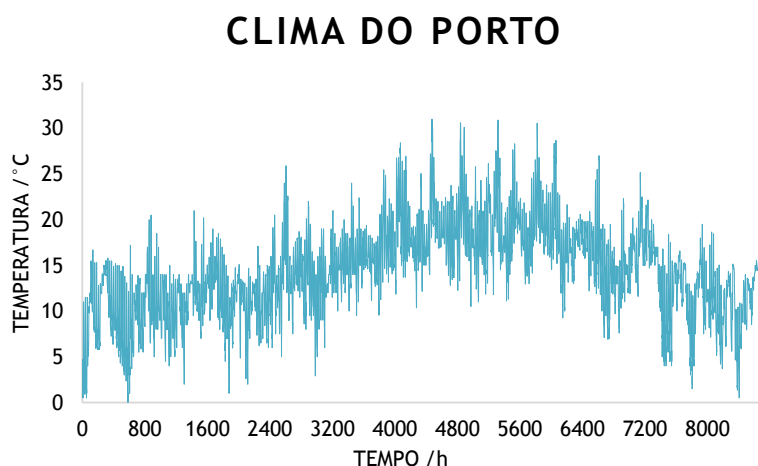


Figura A6 - Clima da cidade do Porto

CLIMA DE MADRID

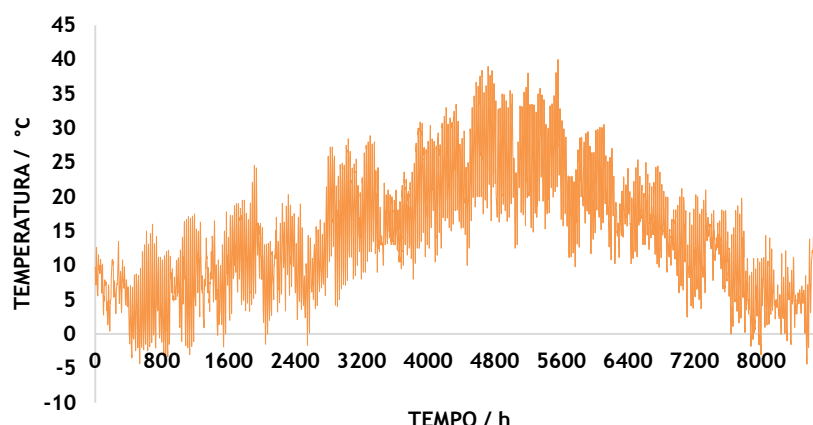


Figura A7 - Clima da cidade de Madrid

CLIMA DE ABU DHABI

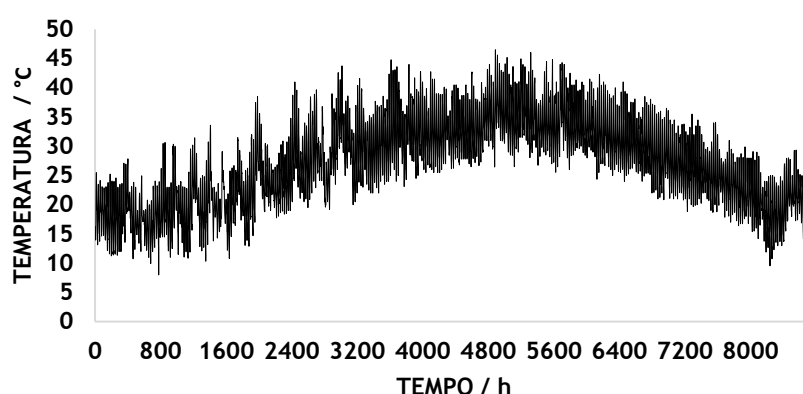


Figura A8 - Clima da cidade de Abu Dhabi

Nas figuras A9 a A20 estão representados os gráficos com a variação média da temperatura no interior das duas versões do edifício modelo, durante uma semana tipicamente de Inverno e uma semana tipicamente de Verão, comparando os três tipos de tinta simulados. Uma vez que os três climas estudados dizem respeito a regiões localizadas no hemisfério norte, escolheu-se a semana de 22 de janeiro a 28 de janeiro para representar o Inverno e a semana de 26 de junho a 2 de julho para representar o Verão, num total de 168 horas.

Nas figuras A9, A11, A15 e A17, as linhas correspondentes às tintas preta e termocrômica sobrepõem-se, enquanto nas figuras A14 e A20 se sobrepõem as linhas das tintas branca e termocrômica.

Porto- Inverno

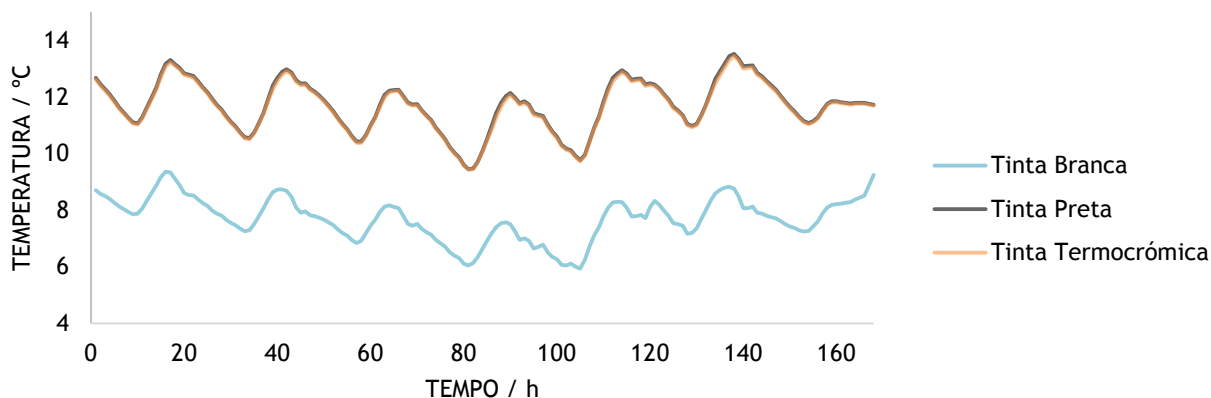


Figura A9 - Variação média da temperatura no interior do edifício BD1 no Porto (Inverno)

Porto - Verão

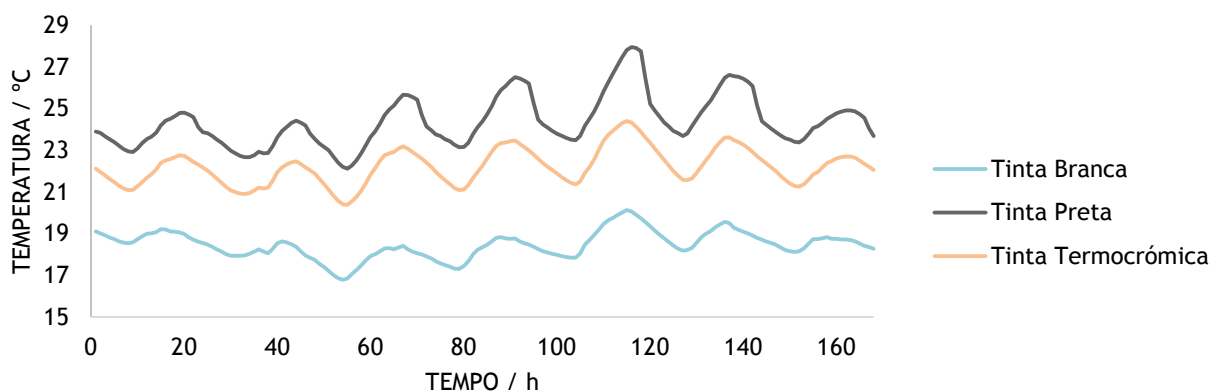


Figura A10 - Variação média da temperatura no interior do edifício BD1 no Porto (Verão)

Madrid - Inverno

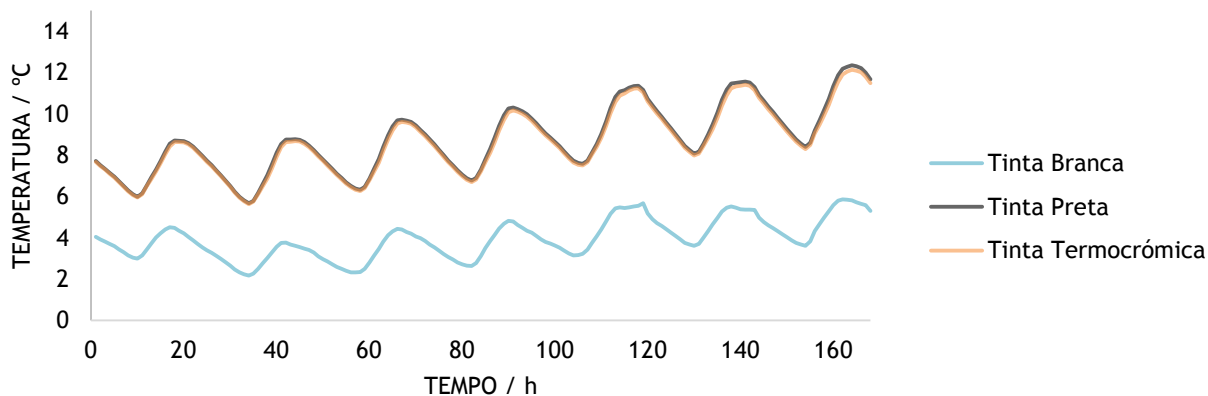


Figura A11 - Variação média da temperatura no interior do edifício BD1 em Madrid (Inverno)

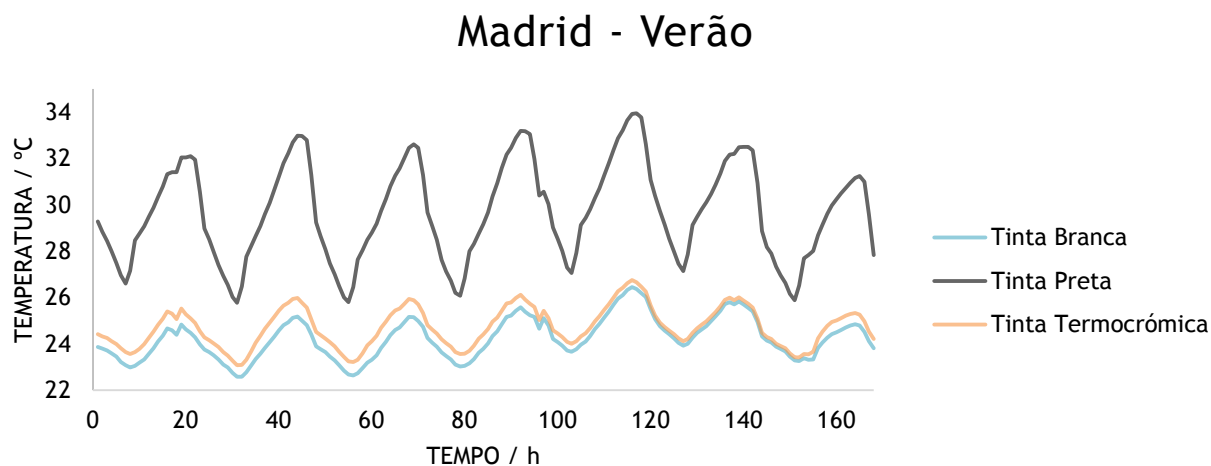


Figura A12 - Variação média da temperatura no interior do edifício BD1 em Madrid (Verão)

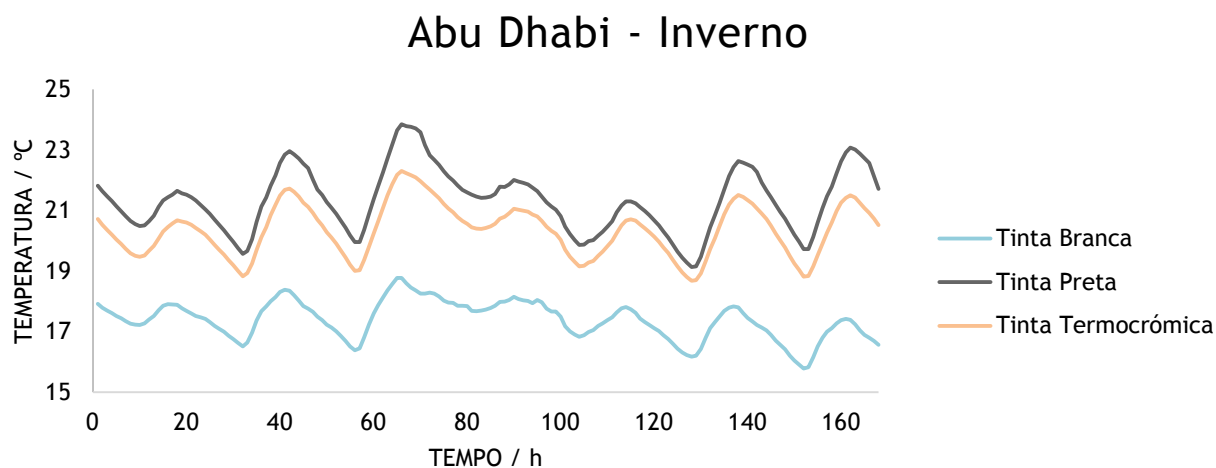


Figura A13 - Variação média da temperatura no interior do edifício BD1 em Abu Dhabi (Inverno)

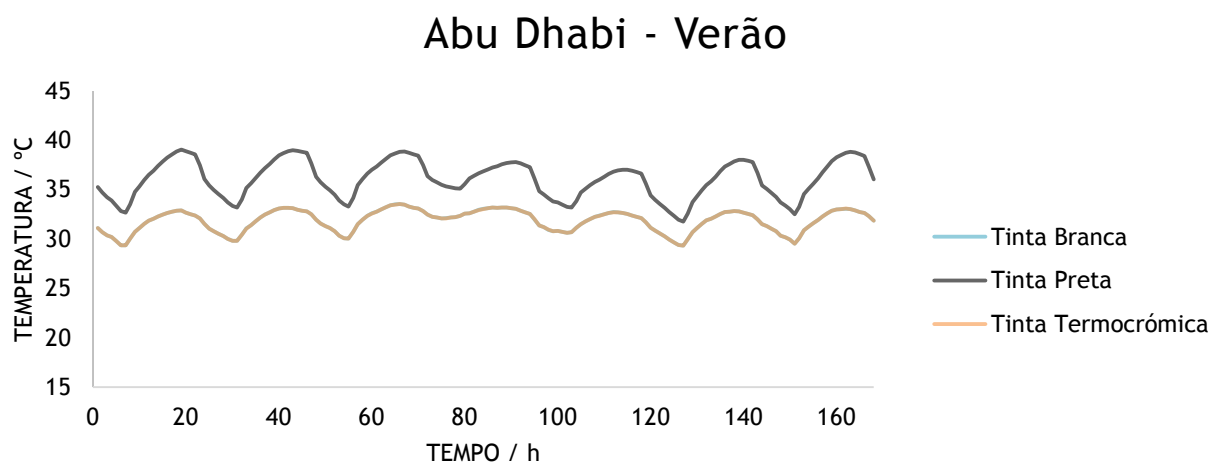


Figura A14 - Variação média da temperatura no interior do edifício BD1 em Abu Dhabi (Verão)

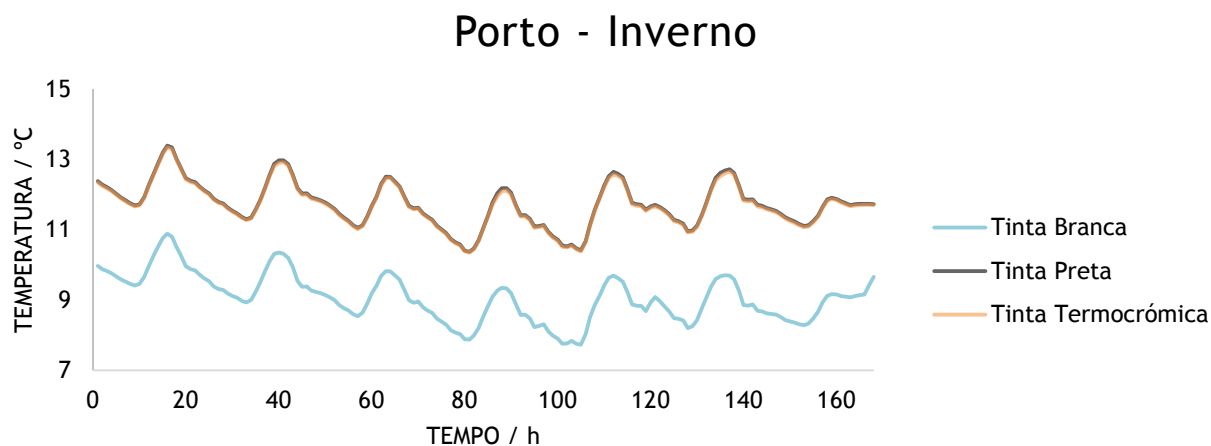


Figura A15 - Variação média da temperatura no interior do edifício BD2 no Porto (Inverno)

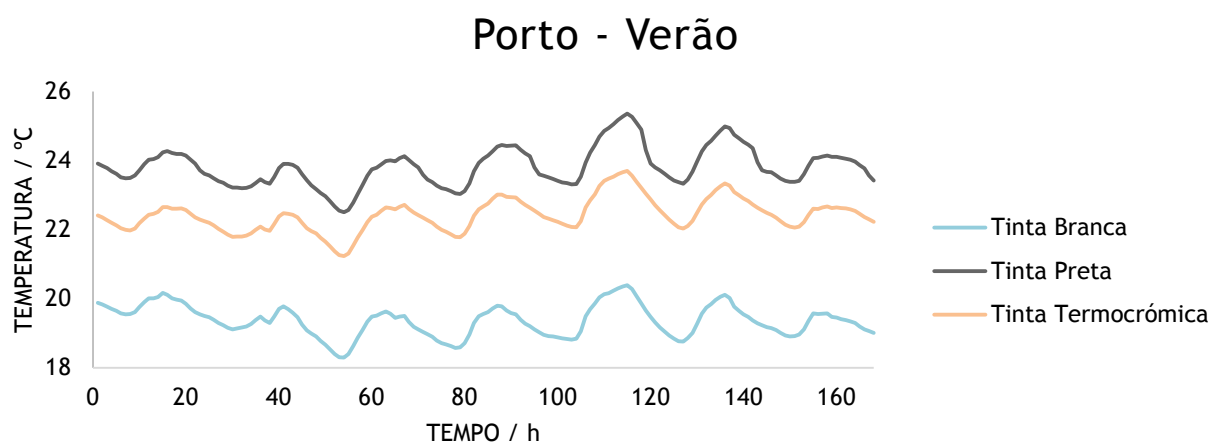


Figura A16 - Variação média da temperatura no interior do edifício BD2 no Porto (Verão)

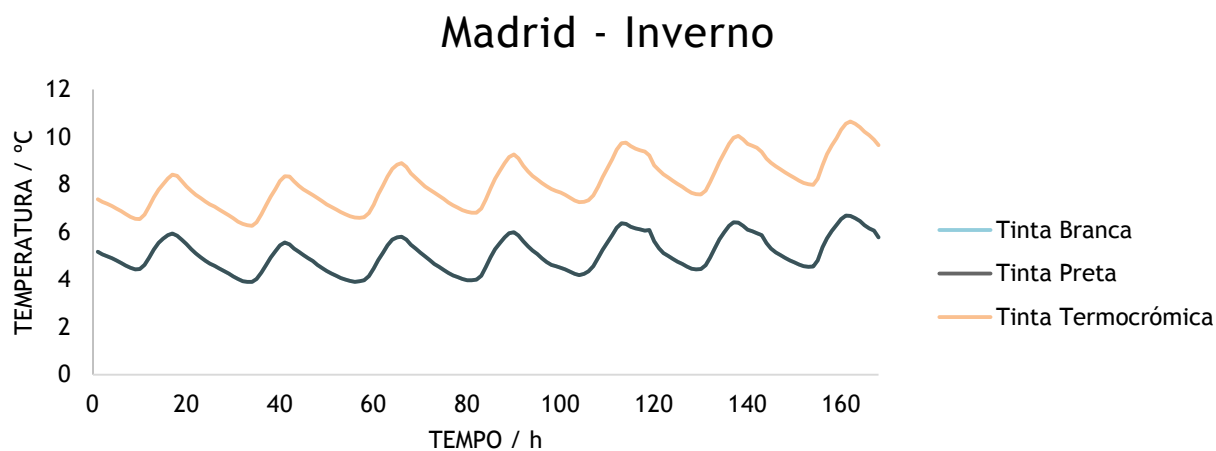


Figura A17 - Variação média da temperatura no interior do edifício BD2 em Madrid (Inverno)

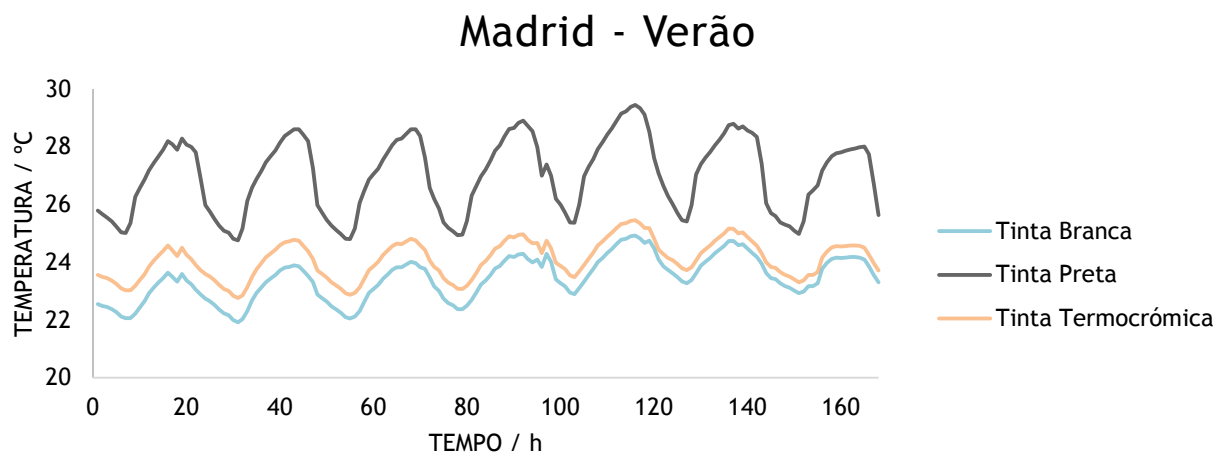


Figura A18 - Variação média da temperatura no interior do edifício BD2 em Madrid (Verão)

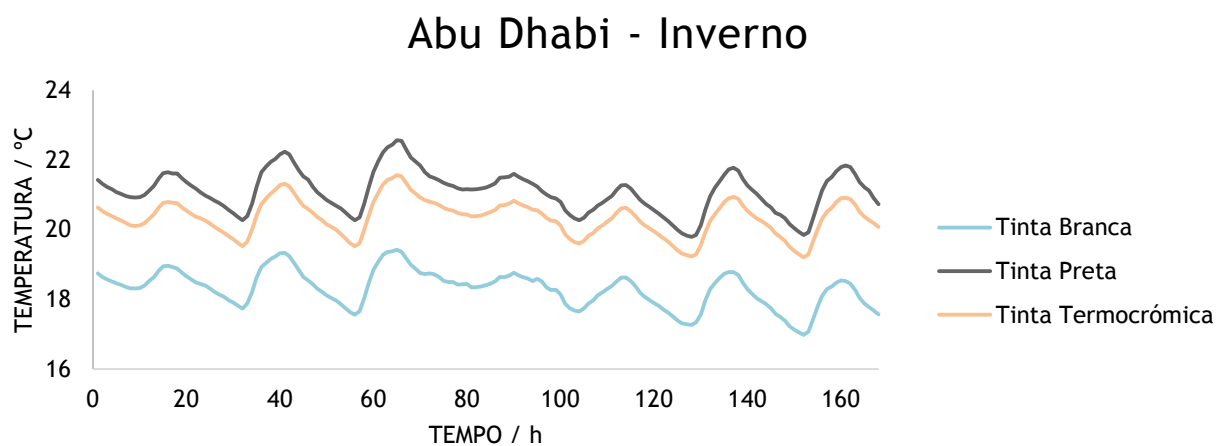


Figura A19 - Variação média da temperatura no interior do edifício BD2 em Abu Dhabi (Inverno)

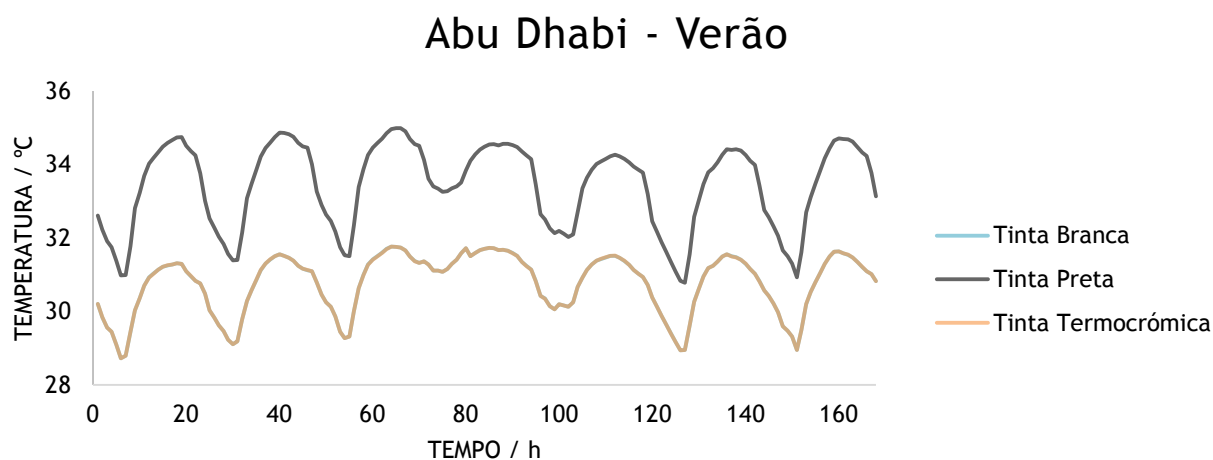


Figura A20 - Variação média da temperatura no interior do edifício BD2 em Abu Dhabi (Verão)

7.6 Espectro de infravermelho do pigmento

O espectro de infravermelho apresentado na figura A21 compara o pigmento termocrômico no estado colorido (linha vermelha) e no estado incolor (linha verde).

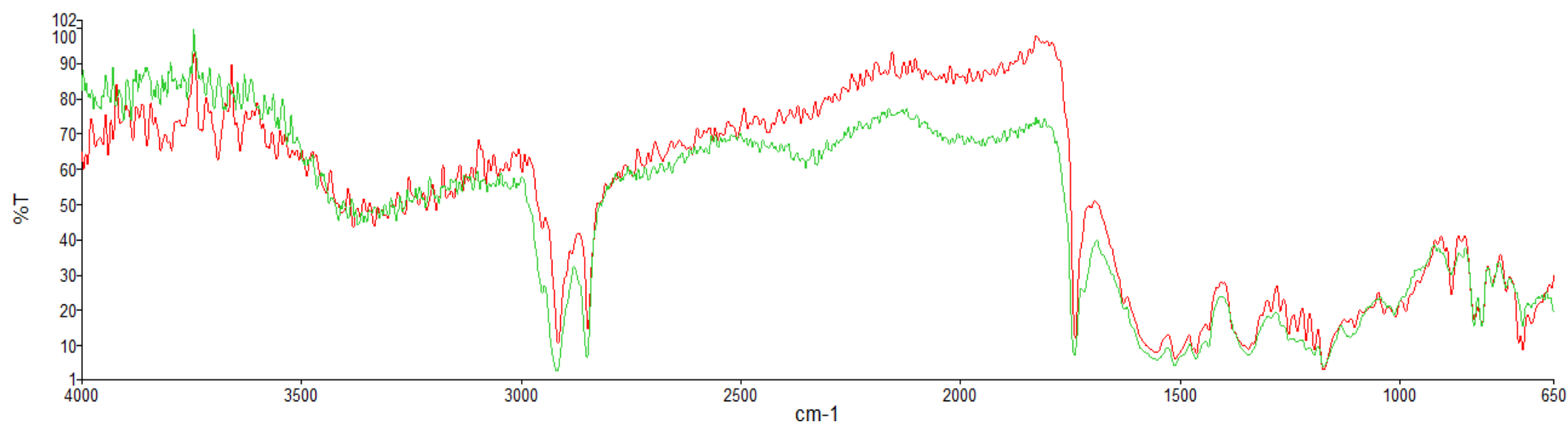


Figura A21 - Espectro de infravermelho do pigmento TM31 no estado colorido (linha vermelha) e no estado incolor (linha verde).

7.7 Tabelas do estudo da TSR ótima

No estudo da TSR ótima para as regiões de Portugal, apresentadas no sub-capítulo 5.2.3, foram obtidos os resultados presentes na tabela A6. É de referir que no caso de, para uma mesma região, os valores de TSR apresentarem valores diferentes para cada um dos edifícios, o valor apresentado no mapa da figura 29 é a média dos dois valores.

Tabela A6 - Resultados do estudo da TSR ótima para cada região de Portugal

Cidade	ETICS	TSR ótima	Tmin. (°C)	Tmáx (°C)	Energia para aquecimento (kWh/ano)	Energia para arrefecimento (kWh/ano)	Climatização (kWh/ano)
Bragança	BD1	5%	0,6	39,1	7366	1964	9330
	BD2	5%	2,8	31,9	3911	824	4735
Porto	BD1	5%	7,5	35,9	4165	1342	5507
	BD2	5%	8,8	29,9	2143	569	2711
Coimbra	BD1	25%	6,5	35,0	4048	1329	5377
	BD2	20%	7,9	30,4	1965	653	2618
Lisboa	BD1	30%	8,3	33,1	4081	1281	5362
	BD2	30%	9,1	31,5	1948	623	2571
Évora	BD1	25%	7,2	36,0	4566	1839	6404
	BD2	25%	8,2	31,4	2212	886	3098
Faro	BD1	50%	9,2	34,4	3643	1323	4967
	BD2	55%	10,1	30,8	1717	641	2358
Funchal	BD1	45%	11,4	32,5	2294	795	3089
	BD2	45%	12,5	30,4	1011	429	1440
Lajes	BD1	20%	11,1	31,2	2187	897	3083
	BD2	25%	12,4	28,0	1070	446	1516

7.8 Outros trabalhos

Durante a realização deste projeto foram realizadas pequenas aplicações interativas, utilizando as tintas termocrómicas, como o exemplo da figura A22

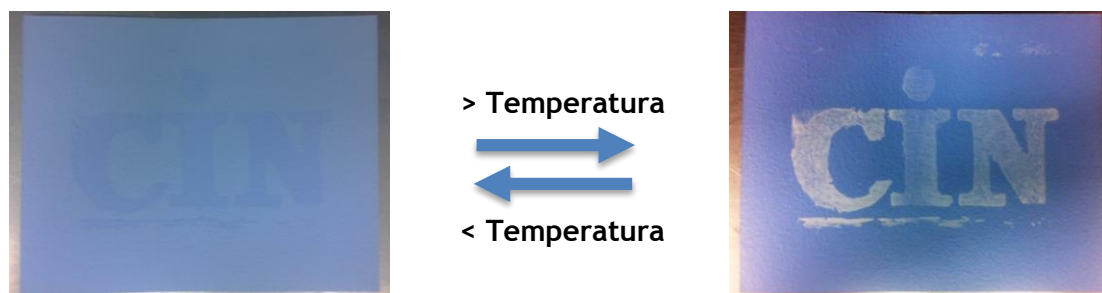


Figura A22 - Aplicação termocrómica com a palavra CIN

Foi ainda levado à XIV edição das Jornadas de Engenharia Química (FEUP) um cartaz de apresentação do projeto, em novembro de 2014 (ver figura A23).

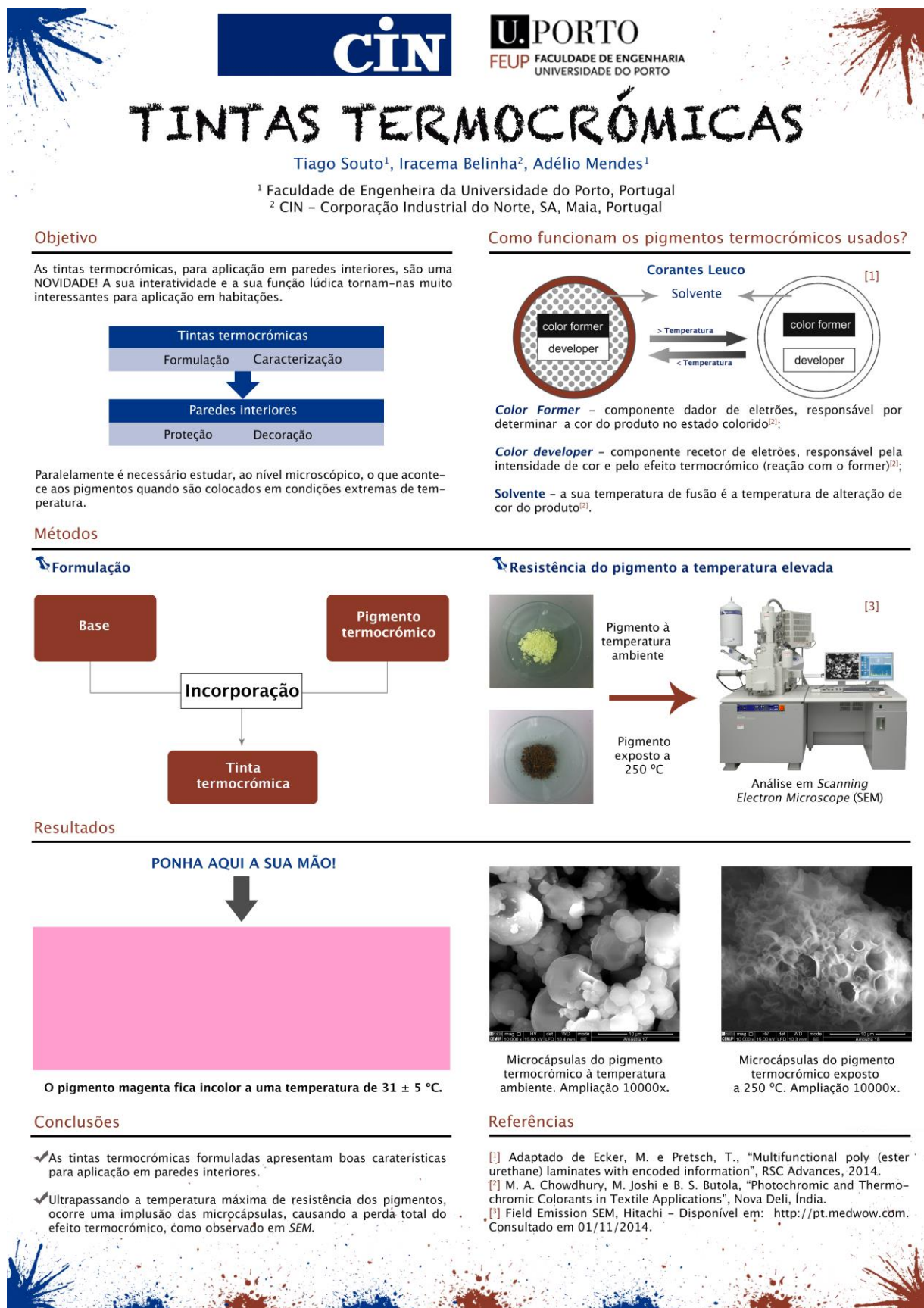


Figura A23 - Cartaz de apresentação do projeto nas XIV Jornadas de Engenharia Química